

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Cheminės fizikos institutas

Kazimieras Tamoliūnas

# Krūvio pernašos būsenų fotosintetiniuose šviesorankos kompleksuose modeliavimas

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas	Kazimieras Tamoliūnas
Leista gintis	2022–05–26
Darbo vadovas	doc. dr. Jevgenij Chmeliiov
Instituto direktorius	prof. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

# Turinys

<b>Įvadas</b>	<b>3</b>
<b>1 Teorija</b>	<b>4</b>
1.1 Sužadintų būsenų energijos dinamika pagrindiniame šviesorankos komplekse . . .	4
1.2 Tankio funkcionalo teorija . . . . .	7
1.2.1 Daugelio kūnų uždavinys . . . . .	7
1.2.2 Pagrindinės būsenos tankio funkcionalo teorija . . . . .	9
1.2.3 Tiesinio atsako teorija . . . . .	10
1.2.4 Fizikinių dydžių skaičiavimas . . . . .	13
1.2.5 CAM-B3LYP funkcionalas . . . . .	15
1.3 Poliarizuojamo kontinuumo modelis . . . . .	17
<b>2 Metodai</b>	<b>19</b>
<b>3 Rezultatai</b>	<b>20</b>
3.1 Fitilo uodegų įtakos įvertinimas sužadintų būsenų energijoms . . . . .	20
3.2 CT būsenų nustatymas . . . . .	22
3.3 Aplinkos įskaitymas tolydinės solvatacijos modeliu . . . . .	24
3.4 Aplinkos įskaitymas išreikštai įtraukiant amino rūgštis . . . . .	25
<b>4 Rezultatų aptarimas</b>	<b>29</b>
<b>Išvados</b>	<b>31</b>
<b>Priedas</b>	<b>37</b>

## Įvadas

Chloroplaste esančios organelės tilakoido membranoje įsiterpusi fotosistema II (*angl.* PSII) yra vienas svarbiausių baltyminių superkompleksų, dalyvaujančių fotosintezės reguliacijoje [1]. PSII centre yra reakcijų centras, apsuptas fotosintetinių anteninių kompleksų, kurių pagrindinė paskirtis – sugerti fotonus ir pernešti sugeneruotus elektroninius sužadinius į reakcijų centrą [2]. PSII fotosintetinės antenos didžiąją dalį sudaro pagrindiniai šviesorankos kompleksai LHClI (*angl.* Light-harvesting complex II), kurie kaip žinoma yra ne tik atsakingi už šviesos surinkimą, tačiau taip pat prisideda ir prie augalo gynybinių funkcijų [3]. Viena iš jų – vadinamasis nefotocheminis fluorescencijos gesinimas (*angl.* non-photochemical quenching  $\equiv$  NPQ), pasireiškiantis fluorescencijos intensyvumo ir vidutinio gyvavimo trukmės sumažėjimu. Pagrindiniai nefotocheminio gesinimo centrai buvo aptikti būtent LHClI baltyme [3, 6]. Šiame baltyme, sužadavimo energijos dinamikai didelę įtaką turi tarpmolekulinės krūvio pernašos būsenos (*angl.* charge-transfer  $\equiv$  CT), nes jos yra svarbi elektronų pernašos mechanizmų LHClI baltymo komplekse dalis [4]. Didžiausia tikimybė šioms būsenoms susidaryti yra tarp arti esančių bei stipriai sąveikaujančių pigmentų [5] – chlorofilų (Chl) bei karotenoidų (Car). Šiuo atžvilgiu, LHClI baltyme randama daug Chl dimerų, atitinkančių šiuos kriterijus, ir daugelio iš jų sužadintų būsenų spektrai yra tyrinėjami šiame darbe.

**Šio darbo tikslas yra** kvantinės chemijos metodais suskaičiuoti LHClI komplekse esančių įvairių Chl dimerų energijų spektrus, identifikuoti krūvio pernašos būsenas bei nustatyti, kaip šių būsenų energijos keičiasi priklausomai nuo aplinkos poveikio. CT būsenos buvo klasifikuojamos remiantis plačiu fizikinių parametrų spektru – molekulinėse orbitalėse indėlių vizualiniu įvertinimu, statiniais ir šuolio iš pagrindinės būsenos dipoliniais momentais bei atskirų oligomero fragmentų Mulliken'o krūvių suma. Šiame darbe aplinkos poveikis buvo įskaitomas, pirmiausia, taikant tolydinės solvatacijos modelį ir aukštesniu artiniu, išreikštai įskaitant aplink Chl dimerus esančių baltymo aminorūgščių (*angl.* amino acid  $\equiv$  AA) protonavimo efektus.

# 1 Teorija

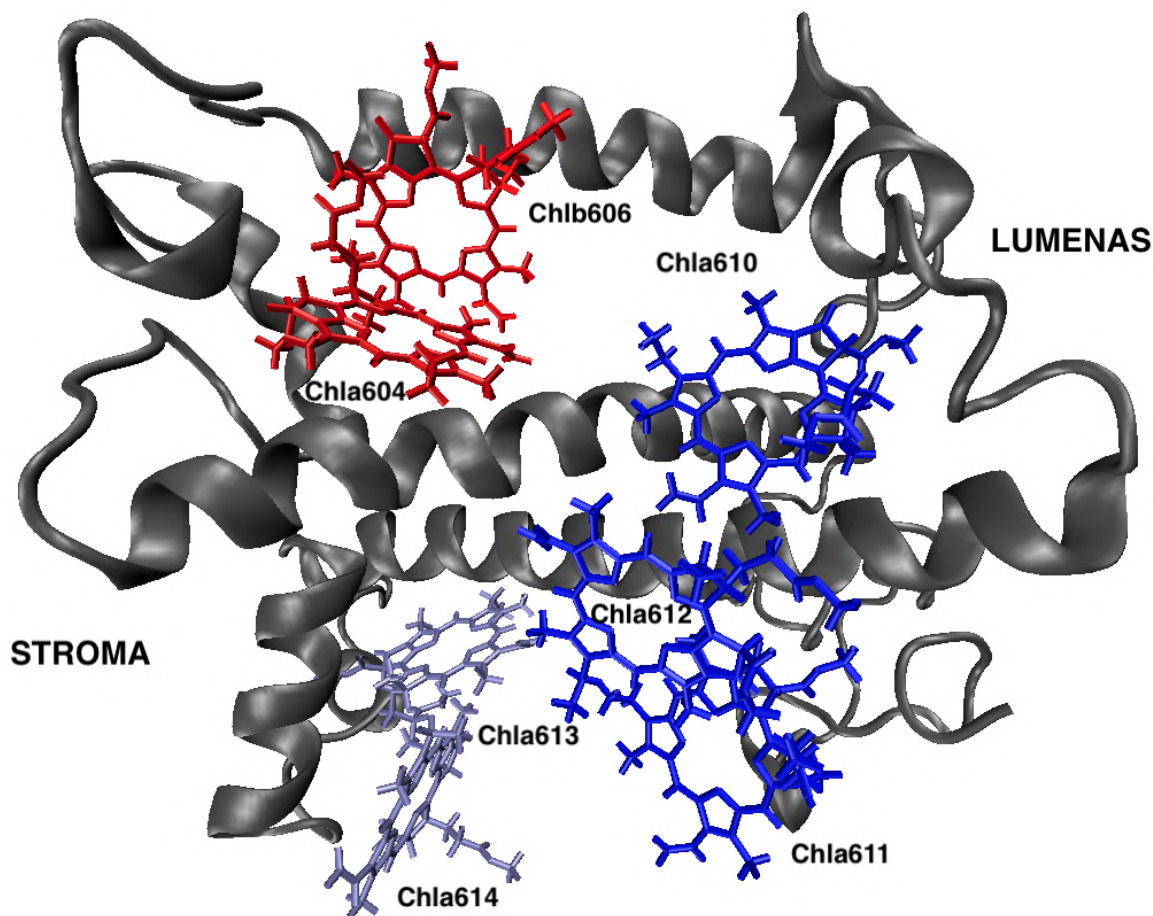
## 1.1 Sužadintų būsenų energijos dinamika pagrindiniame šviesorankos komplekse

Kaip buvo minėta, NPQ yra vienas pagrindinių augalo gynybinių mechanizmų. Didžiąją šio proceso dalį sudaro greitai susiformuojanti ir relaksuojanti nuo energijos priklausoma komponentė  $qE$  [6, 7]. Ši pagrindinė  $qE$  energetinio gesinimo komponentė siejama su LHCII baltyminiu kompleksu [7], kuri yra „įjungiamą“ dalyvaujant tilakoido transmembraniniam  $\Delta pH$  [8] bei PsbS baltymui [9]. Vis dėlto, literatūroje nėra vieningo sutarimo dėl NPQ mechanizmo. Pagrindiniai šiuo metu vyraujantys modeliai yra:

1. Chl-Chl eksitoninė sąveika, sudaranti galimybes Chl-Chl CT būsenos formavimui [10].
2. Chl-Car CT būsenos formavimas [11].
3. Karotenoido indukuota vidinė konversija dėl padidėjusios Chl ir artimo karotenoido eksitoninės sąveikos [12].
4. Energijos pernešimas iš Chl sužadintos būsenos į artimo karotenoido trumpai gyvuojančią  $S_1$  būseną [13].

Akivaizdu, kad krūvio pernašos būsenos ne tik turi didelę įtaką sužadinimų dinamikai fotosintetinėje antenoje, bet ir gali tiesiogiai būti atsakingos už nefotocheminį gesinimą. Tarpmolekulinės CT būsenos atsiranda tarp ne mažiau nei dviejų molekulių (LHCII atveju Chl, Car arba aminorūgšties) ir žymi nelokalų sužadinimą, kai elektronas sužadinimo metu nukeliauja nuo vieno funkcinio vieneto ant kito. Tiriant NPQ procesą daugeliu atvejų šalia 680 nm esančios pagrindinės būsenos stebimas ties  $\sim 700-710$  nm atsirandantis fluorescencijos spektro raudonasis šlaitas [14]. Iki šiol nėra vieningai sutarta, ar ši „raudonoji“ būseną yra spektrinė NPQ proceso išraiška [14, 15] ar visiškai nepriklausomas lygiagrečiai vykstantis reiškinys [16, 17]. Neseniai atliktame fluorescencijos eksperimente buvo matuojamas laikinės ir spektrinės skyros fluorescencijos spektras [16]. Šio eksperimento duomenys taip pat rodė tipišką raudonojo spektro srityje esantį maksimumą, atsirandantį dėl lėtesnio ilgabangių fluorescencijos spektro komponentių nykimo trumpabangių komponentių atžvilgiu. Taip pat buvo pastebėta, jog sužadinimo kinetikos amplitudė „raudonajai“ būsenai yra beveik eile žemesnė, nei atitinkama amplitudė 680 nm būsenai. Remiantis šiais argumentais buvo prieita prie išvados, jog ne visi sužadinimai gali pasiekti specifinius „raudonusius“ centrus ir LHCII trimere turėtų egzistuoti papildomi gesinimo centrai. Vidutinės LHCII kompleksų koncentracijos temperatūrinė priklausomybė parodė, jog stebimų „raudonųjų“ būsenų fizikinė kilmė yra kitokia nei gesinimo būsenų – pastarosios, nerodančios fluorescencijos signalo, gali būti priskirtos Chl-Car nekoherentinei sąveikai, o „raudonoji“ būseną – Chl-Chl CT būsenai. Kitame straipsnyje [17] ši informacija buvo patvirtinta, parodant, jog 3 būsenų modelis (2 fluorescuojančios ir 1 tamsi komponentė) yra paprasčiausias galimas modelis tinkamai atgaminti fluorescencijos spektro duomenis. Šio eksperimento metu taip pat buvo pasiūlytos sąlygos, kurias įgyvendinus „raudonoji“

būsena galėtų būti atsakinga už fluorescencijos gesinimą. Remiantis straipsnio [17] duomenimis, ši galimybė yra labai nedidelė.



1 pav. LHCII baltymo struktūra [18]. Pilka spalva pažymėta amino rūgščių grandinė, raudona spalva žymi Chla604–Chlb606 dimerą, mėlyna spalva žymi Chla610–Chla611–Chla612 mažiausios energijos molekulinį trimerą, o melsva spalva – Chla613–Chla614 dimerą. Visos chlorofilo molekulės pavaizduotos be fitilo uodegų.

Neseniai atliktame tyrime remiantis nuo laiko priklausančia tankio funkcionalo teorija (*angl.* TDDFT) buvo tiriamos Chl dimerų CT būsenos LHCII komplekse [15]. Šiame darbe buvo pasiūlyta selektyviai aminorūgščių (de)protonizacija kontroliuojama gesinimo schema, kurioje LHCII komplekso mažiausios energijos Chl molekulių dimerų CT būsenos yra tarpiniai produktai nefotocheminio gesinimo reakcijoje. Remiantis pasiūlytu modeliu [15], chlorofilo dimerai reaguoja į artimos aplinkos poliariškumą – tol kol Chl dimerai yra vakuume, jų CT būsenų energijos yra visada didesnės nei Chl būdingo  $Q_y$  sužadinimo ( $S_1$  būsenos). Į modelį įtraukus membraną ir aminorūgštis, kurias reprezentuoja taškinių krūvių laukas [15] (*angl.* Point Charge Field  $\equiv$  PCF), dimero CT būsenų energijos stipriai sumažėja ir netgi yra randamos žemiau nei Chl būdingas  $Q_y$  šuolis. Remiantis tyrimo duomenimis [15], šios mažos energijos CT būsenos taip pat reaguoja į artimų aminorūgščių protonavimo procesus. Pavyzdžiui, LHCII komplekse esančiam Chla610–Chlb612 dimerui artimos aminorūgštys GLU175 ir LYS179 gali dalyvauti protono perdavimo reakcijoje, taip suformuodamos  $GLU175^-$  ir  $LYS179^+$  jonus bei dar labiau ( $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ ) sumažindamos šio dimero CT būsenų

energijas [15]. Galiausiai, priešingai nei buvo siūlyta ankstesniuose tyrimuose [16, 17], minėtame tyrime buvo pateiktas nefotocheminio gesinimo modelis paremtas artimų aminorūgščių protonizacijai jautriomis Chl-Chl CT būsenomis [15].

Siekiant surasti kompromisą tarp skirtingų tyrimų išvadų šiame darbe buvo atliekama LH-CII baltyme esančių įvairių Chl-Chl dimerų modeliavimas. Remiantis kvantinės chemijos metodais, darbe buvo tyrinėjama skirtingos aplinkos dielektrinės terpės įtaką Chla604-Chlb606 ir Chla610-Chla611 (1 pav.) sužadintų būsenų spektrams. Taip pat buvo skaičiuojamas 37 arti esančių aminorūgščių protonavimo poveikis Chla611-Chla612, Chla613-Chla614, Chla604-Chlb606 bei Chla610-Chla612 (1 pav.) dimerų krūvio pernašos būsenoms. Šie dimerai buvo pasirinkti, nes yra artimiausi atsižvelgiant į dimerų Mg atomų pozicijas, o jų tarpmolekulinės sąveikos yra stipresnės nei kitų LHCII komplekse esančių Chl-Chl dimerų.

## 1.2 Tankio funkcionalo teorija

Pagrindinės būsenos tankio funkcionalo teorija (*angl.* Density Functional Theory  $\equiv$  DFT) yra vienas universaliausių kvantinės chemijos metodų. Šis metodas yra pritaikomas labai plačiam sistemų spektrui, nuo organinių polimerų iki sunkiųjų metalų kompleksų [21, 22]. Tankio funkcionalo teorija taip pat randa pritaikymą tiek itin mažoms, tiek daugiaatomėms sistemoms [23]. Taigi, lyginant DFT skaičiavimo kaštus su šio metodo apribojimais, DFT yra optimali teorija ir dėl šios priežasties tai yra vienas svarbiausių šiuolaikinės skaičiuojamosios chemijos resursų.

Šiame skyrelyje yra pristatomi tankio funkcionalo teorijos pagrindai bei nuo laiko priklausanti TFT teorijos praktinis pritaikymas. Didžioji dalis informacijos šiame skyriuje plačiau apžvelgiama R. Martin'o [24] ir C. A. Ullrich'o [25] knygose bei ankčiau atliktame tiriamajame darbe [26].

### 1.2.1 Daugelio kūnų uždavinys

$N$ -elektronų sistemos daugelio kūnų uždavinys susiveda į Schrödinger'io lygties sprendimą:

$$\hat{H}\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = E_j\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (1)$$

čia  $\Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  yra  $N$  elektronų banginė funkcija, o  $E_j$  yra  $j$ -oji tikrinė vertė nusakanti  $j$  būsenos sistemos energiją.  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  žymi  $i$ -ojo elektrono erdvinės ir sukulinės koordinatės. Elektronų sistemos hamiltonianas yra

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}, \quad (2)$$

čia

$$\hat{T} = -\sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{2} \quad (3)$$

yra elektronų kinetinės energijos operatorius,

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) \quad (4)$$

yra elektronų potencinės sąveikos su branduoliais operatorius. Lygtyse (3) ir (4) sumuojama per visus elektronus. Paskutinis narys (2) hamiltoniane yra elektronų tarpusavio sąveikos operatorius

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}, \quad (5)$$

čia sumuojama per visas elektronų poras. (3–5) lygtys parašytos naudojant ne SI, o atominius vienetus ( $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ ,  $m_e = 1$ ). Bendru atveju norint tiksliai suskaičiuoti elektronų sistemos sąvybes į šį formalizmą turėtų būti įtraukti branduolių laisvės laipsniai. Čia pateiktame aprašyme naudojama adiabatinė aproksimacija [27], kai branduolių koordinatės fiksuojamos ir jų tarpusavio sąveika yra pastovi, o branduolių ir elektronų sąveiką nusako potencialas  $v(\mathbf{r}_j)$ . Pagrindinės būsenos energiją

galima suskaičiuoti kaip Hamilton'o operatoriaus vidurkį:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (6)$$

čia  $\Psi_0$  žymi pagrindinės būsenos banginę funkciją. Pagrindinės būsenos viendalelinis elektronų tankis apibrėžiamas kaip

$$n_0(\mathbf{r}) = N \int d\sigma \int d\mathbf{x}_2 \dots \int d\mathbf{x}_N |\Psi_0(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2, \quad (7)$$

čia sumuojama per visus sukinius ir integruojama per visus išskyrus pirmojo elektrono erdvinis laisvės laipsnius. Šis tankis yra vieno elektrono funkcija, nusakanti tikimybę rasti dalelę tam tikro taško  $\mathbf{r}$  aplinkoje, kai visų kitų elektronų sukinių ir erdviniai laisvės laipsniai suvidurkinami. Verta pastebėti, jog (7) lygtis yra apibrėžimas, parodantis, jog pagrindinės būsenos tankis yra išorinio potencialo  $v(\mathbf{r})$  funkcionalas  $n_0[v](\mathbf{r})$ .

Tais atvejais, kai tyrinėjamos laikinės sistemos charakteristikos (sužadintų būsenų virpesiniai ir elektroniniai spektrai, būsenų statiniai dipoliniai momentai, elektrostatiniai žemėlapiai ir t.t.) naudojama  $N$  dalelių sistemos laikinę evoliuciją aprašanti Schrödinger'io lygtis

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \hat{H}(t) \Psi_j(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t). \quad (8)$$

Kitaip nei (2) lygtyje, šiuo atveju sistemos hamiltonianas priklauso nuo laiko

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}(t) + \hat{W}, \quad (9)$$

čia visa laikinė sistemos priklausomybė susiveda į išorinio potencialo operatorių

$$\hat{V}(t) = \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j, t). \quad (10)$$

Kadangi laikinė Schrödinger'io lygtis (8) nurodo, kaip pradinė būsena  $\Psi(t_0) \equiv \Psi_0$  yra propaguojama laiko intervale  $[t_0, t_1]$ , šios lygties sprendiniai gali būti užrašomi naudojantis laiko evoliucijos operatoriumi:

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi_0. \quad (11)$$

Praktikoje tiriant įvairius laikinius reiškinius, dažniausiai kaip  $\Psi_0$  pasirenkama sistemos pagrindinės būsenos  $S_0$  banginė funkcija. Tokiais atvejais nuo laiko priklausantis išorinis potencialas išreiškiamas kaip laiko momentu  $t_0$  įjungiamas trikdys

$$v(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t) \theta(t - t_0), \quad (12)$$

čia  $\theta(t - t_0)$  yra Heaviside'o laiptelio funkcija. Verta pastebėti, jog iki šių dienų, daugelio kūrų Schrödinger'io lygtis ir jos laikinė evoliucija yra neišsprendžiamas uždavinys, išskyrus dviejų elektronų sistemas ir sistemas su aukštu simetrijos laipsniu. Visais kitais atvejais siekiant gauti įvairias sistemų



charakteristikas yra taikomos aproksimacijos, ir DFT yra viena iš jų.

## 1.2.2 Pagrindinės būsenos tankio funkcionalo teorija

Pagrindinės būsenos DFT pagrindas yra Hohenberg-Kohn (HK) [28] teorema, nurodanti, jog egzistuoja vienareikšmis sąryšis tarp sistemos išorinio potencialo  $v(\mathbf{r})$  ir jos pagrindinės būsenos elektronų tankio  $n_0(\mathbf{r})$ . Kadangi išorinis potencialas  $v(\mathbf{r})$  yra pagrindinės būsenos elektronų tankio  $n_0(\mathbf{r})$  funkcionalas  $v[n_0](\mathbf{r})$ , tai ir sistemos hamiltonianas (2) bei visos tikrinės banginės funkcijos  $\Psi_j[n_0]$  yra pagrindinės būsenos elektronų tankio  $n_0(\mathbf{r})$  funkcionalai. Esminis šios teoremos rezultatas – visos sistemos charakteristikos yra apsprendžiamos pagrindinės būsenos dalelių tankio  $n_0(\mathbf{r})$ .

Tarkime, jog tiriamoje sistemoje elektronai tarpusavyje nesąveikauja. Tokiu atveju sistemos hamiltonianas (2) redukuojamas į

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\nabla_j^2}{2} + v_s(\mathbf{r}_j) \right), \quad (13)$$

čia indeksas  $s$  žymi, jog sistemos dalelės tarpusavyje nesąveikauja. Nesąveikaujančios  $N$  elektronų sistemos paprasčiausia antisimetrinė banginė funkcija yra Slater'io determinantas

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Šis determinantas sudarytas iš viendalelių būsenų (užimtų erdvinių orbitalių)  $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ , čia  $j$ -asis elektronas užima  $i$ -ąją orbitalę. Į determinantą (14) įtraukiant sukinines orbitales, eilučių skaičius padvigubėja, nes kiekvienas elektronas gali būti dviejose skirtingose sukinio orbitalėse  $\chi(\mathbf{x})$ , čia  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ . Kiekviena orbitalė atskirai tenkina viendalelę Schödinger'io lygtį

$$\hat{H}_{s_j} \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (15)$$

čia  $\varepsilon_j$  atitinką viendalelės būsenos energiją. Nesąveikaujančios sistemos pagrindinės būsenos elektronų tankis yra užimtų orbitalių modulio kvadratų suma

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (16)$$

HK teorema galioja ir nesąveikaujančiai sistemai, todėl nesąveikaujančios sistemos potencialas vienai dalelei yra pagrindinės būsenos elektronų tankio funkcionalas  $v_s[n_s](\mathbf{r})$ . Šis potencialas gali būti išreikštas kaip tiesinė kombinacija

$$v_s[n](\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{\text{Ha}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}), \quad (17)$$

čia  $v(\mathbf{r})$  yra išorinis potencialas, o  $v_{\text{Ha}} = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$  atitinka elektrostatinį Hartree'o potencialą ir

$$v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (18)$$

yra mainų-koreliacijos (*angl.* exchange–correlation  $\equiv$  xc) potencialas, apibrėžtas kaip atitinkamos energijos  $E_{\text{xc}}[n]$  funkcionalinė išvestinė. Mainų–koreliacijos energija  $E_{\text{xc}}[n]$  DFT teorijos kontekste apibrėžiama kaip skirtumas tarp sistemos tikrosios energijos ir nesąveikaujančios sistemos kinetinės bei elektronų sąveikos su branduoliais potencinės energijų sumos.

Tokiu būdu (17) lygtyje užrašius nesąveikaujančios sistemos išorinį potencialą, akivaizdu, jog  $N$  dalelių sąveikaujančios sistemos pagrindinės būsenos elektronų tankis gali būti randamas išsprendus vienelektroninę Schödinger'io lygtį (15) ir susumavus per  $N$  žemiausios energijos orbitalių

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (19)$$

(17–19) lygtys kartu su viendaleline Schödinger'io lygtimi (15) yra Kohn-Sham (KS) [29] lygtys, kurios sudaro DFT teorijos pagrindą. Verta paminėti, jog KS orbitalės  $\psi_i(\mathbf{r}_j)$  neturi apibrėžtos fizikinės prasmės – jos yra skirtos atvaizduoti pagrindinės būsenos dalelių tankį. Tokia pati išvada galioja ir viendalelėms energijoms  $\varepsilon_i$ . Dėl šios priežasties viendalelių energijų skirtumas  $\varepsilon_i - \varepsilon_a$ , čia  $a$  žymi laisvą orbitalę, iš esmės nenusako sužadavimo  $i \rightarrow a$  energijos. Praktikoje KS lygtys dažniausiai yra naudojamos atskirtų sukinių formoje, atsižvelgiant į tai, jog sistema gali turėti atvirų elektronų sluoksnių. Prie šio bendresnio formalizmo galima pereiti atsižvelgiant į tai, jog atskyrus  $\alpha$  ir  $\beta$  sukinius, energijos ir potencialai bus dviejų atskirų elektronų tankių  $n_\alpha(\mathbf{r})$  ir  $n_\beta(\mathbf{r})$  funkcionalai.

Pagrindinis DFT teorijos pranašumas yra tai, kad dirbant su viendalelėmis KS orbitalėmis labai supaprastėja išraiškos, ir tam tikros sunkiai išsprendžiamos problemos gali turėti gana paprastus sprendimus pasitelkus nesąveikaujančią sistemą. Taip pat svarbu yra tai, kad visos nežinomos daugelio kūnų sąveikos yra sudedamos į vieną energijos narį  $E_{\text{xc}}[n]$ . Tokiu būdu aproksimuojama energijos dalis yra maža palyginti su sistemos pilnąja energija. Keletas naudojamų artinių yra lokalūs tankio funkcionalai (LDA) [29], tankio gradiento tipo (GGA) [30–32] bei hibridiniai funkcionalai (B3LYP) [33].

### 1.2.3 Tiesinio atsako teorija

Praktikoje skaičiuojant laikines sistemų charakteristikas dažniausiai susiduriama su situacijomis, kai tiriamos būsenos nedaug skiriasi nuo pagrindinės sistemos būsenos. Tokiais atvejais laikinis KS sistemos sprendimas yra sąlyginai brangus ir neefektyvus, taigi paprastai nėra atliekamas. Daug plačiau taikomas metodas – tiesinio atsako teorija. Šis metodas paremtas trikdžių teorija ir taikomas tais atvejais, kai tiriamos sistemos laikines charakteristikas galima gauti kaip atsaką į silpną sistemos sutrikdymą (trikdį). Tokios situacijos dažnai pasitaiko skaičiuojant sistemų elektroninius bei virpesinius spektrus.

Kvantinėje mechanikoje pagrindinės būsenos fizikinio dydžio operatoriaus  $\hat{a}$  vidutinė vertė yra

apibrėžiama kaip

$$\alpha_0 = \langle \Psi_0 | \hat{\alpha} | \Psi_0 \rangle, \quad (20)$$

čia  $\Psi_0$  yra pagrindinės būsenos daugiadalelė banginė funkcija, gaunama išsprendus pagrindinės būsenos Schrödinger'io lygtį (1). Tarkime, kad laiko momentu  $t \geq t_0$  įjungiamas nuo laiko priklausantis trikdys

$$\hat{H}_1(t) = F(t)\hat{\beta}, \quad (21)$$

čia  $F(t)$  yra išorinis laukas,  $\hat{\beta}$  fizikinio dydžio operatorius. Pilnasis hamiltonianas šiuo atveju yra  $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$ . Išorinis laukas sutrikdo sistemos banginę funkciją, todėl vidutinė fizikinio operatoriaus  $\hat{\alpha}$  reikšmė  $\alpha(t)$  tampa priklausoma nuo laiko. Skirtumas  $\alpha(t) - \alpha_0$  yra apibrėžiamas kaip operatoriaus  $\hat{\alpha}$  atsakas į trikdį (21). Atsako funkcija skleidžiama įvairiais laipsniais išorinio lauko  $F(t)$  atžvilgiu

$$\hat{\alpha}(t) - \hat{\alpha}_0 = \alpha_1(t) + \alpha_2(t) + \dots, \quad (22)$$

čia  $\alpha_1(t)$  yra tiesinis atsakas,  $\alpha_2(t)$  yra antrojo laipsnio atsakas ir t.t. Tiesinis atsakas gali būti perrašytas naudojant sąveikos atvaizdavimą

$$\alpha_1^I(t) = -i \int_{t_0}^t dt' F(t') \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}^I(t), \hat{\beta}^I(t')] | \Psi_0 \rangle. \quad (23)$$

Kadangi  $\hat{H}_0$  nepriklauso nuo laiko, komutatorius  $[\hat{\alpha}^I(t), \hat{\beta}^I(t')]$  yra lygus  $[\hat{\alpha}^I(t-t'), \hat{\beta}^I]$ . Pasinaudojus (23) lygtimi galima apibrėžti atsako funkciją

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = -i\theta(t-t_0) \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}^I(t-t'), \hat{\beta}^I] | \Psi_0 \rangle. \quad (24)$$

Tokiu atveju tiesinį atsaką galima perrašyti kaip

$$\alpha_1(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \chi_{\alpha\beta}(t-t') F(t'), \quad (25)$$

čia apatinis integralo rėžis pakeistas į  $-\infty$ , nes Heaviside'o laiptelio funkcija  $\theta(t)$  užtikrina, jog esant visiems  $t < t_0$  išorinis laukas lygus 0. Pati svarbiausia atsako funkcija nuo laiko priklausančios tankio funkcionalo teorijos kontekste – *tankio-tankio atsako funkcija*

$$\chi_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = -i\theta(t-t_0) \langle \Psi_0 | [\hat{n}(\mathbf{r}, t-t'), \hat{n}(\mathbf{r}')] | \Psi_0 \rangle. \quad (26)$$

Ši funkcija yra vadinama tankio-tankio atsako funkcija todėl, nes aprašo dalelių tankio  $\hat{n}(\mathbf{r}')$  atsaką taške  $\mathbf{r}'$  laiko momentu  $t$  į tankio perturbaciją taške  $\mathbf{r}$ , laiko momentu  $t_0$ . Pasinaudojus (26) lygtimi, tiesinį tankio atsaką į  $t_0$  laiko momentu įjungiamą potencialą  $v_1(\mathbf{r}, t)$  galima užrašyti kaip

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3\mathbf{r}' \chi_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') v_1(\mathbf{r}', t'). \quad (27)$$

Dažnai atsako funkcijų išraiškos realiame laike yra transformuojamos į Fourier erdvę – nuo dažnio priklausančios išraiškos yra patogesnės ir lengviau interpretuojamos. Transformuojant (24)

lygtį gaunama nuo dažnio priklausanti atsako funkcija

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = -i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \theta(\tau) \langle \Psi_0 | [\hat{\alpha}^I(\tau), \hat{\beta}^I] | \Psi_0 \rangle e^{i\omega\tau}. \quad (28)$$

Turint pilną pagrindinės būsenos hamiltoniano  $\hat{H}_0$  tikrinių funkcijų rinkinį  $\Psi_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$   $n$ -tojo sužadavimo energiją galima apibrėžti kaip  $\Omega = E_n - E_0$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Pasinaudojus bazinių funkcijų užbaigtumo sąryšiu ir integraliniu Heaviside'o funkcijos atvaizdžiu

$$\theta(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{e^{-i\omega'\tau}}{\omega' + i\eta},$$

tankio-tankio atsako funkcija gali būti užrašyta kaip

$$\chi_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\}. \quad (29)$$

Šis rezultatas yra vienas svarbiausių tiesinio atsako teorijoje, nes parodo, kaip nuo dažnio priklausanti atsako funkcija yra susijusi su sistemos sužadavimų energijomis. Akivaizdu, jog šuolių energijos  $\Omega_n$  yra atsako funkcijos poliai, nykstamai mažai nutolę nuo realios ašies dėl  $\eta$  parametro.

Tiesinio atsako teorijos formalizmas veikia ir pereinant prie KS (nesąveikaujančios) dalelių sistemos. Nuo laiko priklausantis išorinis potencialas  $v(\mathbf{r}, t)$  yra

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v_{s0}(\mathbf{r}) + v_{s1}(\mathbf{r}, t)\theta(t - t_0). \quad (30)$$

Nesąveikaujančių dalelių išorinis potencialas  $v_s[n](\mathbf{r}, t)$  (17) yra tankio funkcionalas. Tačiau dėl Runge-Gross teorijos [34] dalelių tankis taip pat yra išorinio potencialo funkcionalas  $n(\mathbf{r}, t) = n[v_s](\mathbf{r}, t)$ . Tokiu atveju nesąveikaujančios sistemos dalelių tankio atsaką galima apibrėžti kaip  $n_s(\mathbf{r}, t) - n_0$  ir atsižvelgiant į (22) lygtį skleisti įvairiais potencialo laipsniais. Tiesinio atsako išraiška tokiu atveju yra

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' \chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') v_{s1}(\mathbf{r}', t'), \quad (31)$$

čia

$$\chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta n[v_s](\mathbf{r}, t)}{\delta v_s(\mathbf{r}', t')} \quad (32)$$

yra nesąveikaujančios KS sistemos tankio-tankio atsako funkcija, o tiesinis efektyvus potencialo narys

$$v_{s1}[n](\mathbf{r}', t) = v_1(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}'' \frac{n_1(\mathbf{r}'', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} + v_{xc1}(\mathbf{r}, t). \quad (33)$$

Pirmieji du nariai (33) lygtyje yra atitinkamai, realios sistemos išorinis potencialas (trikdis) ir tiesinis nuo laiko priklausantis Hartree'o potencialas. Trečiasis narys, tiesinis mainų-koreliacijos potencialas apibrėžiamas kaip

$$v_{xc1}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d^3\mathbf{r}' f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') n_1(\mathbf{r}', t'), \quad (34)$$

čia

$$f_{xc}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t) = \frac{\delta v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \quad (35)$$

yra nuo laiko priklausantis mainų–koreliacijos branduolys (*angl.* kernel). Tai yra esminis dydis nuo laiko priklausančioje DFT, apimantis visus nežinomus daugelio kūnų efektus. Jo analizinė išraiška gaunama taikant supaprastinimus ir tai yra vienintelė formali nuo laiko priklausančios DFT teorijos aproksimacija.

Bendresnė teorija gaunama įtraukiant sukinių. Tokiu atveju tiesinis tankio atsakas yra lygus

$$n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \chi_{s,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_{s1\sigma'}(\mathbf{r}', \omega), \quad (36)$$

čia

$$\chi_{s,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k=1}^{\infty} (f_{k\sigma} - f_{j\sigma}) \frac{\varphi_{j\sigma}^0(\mathbf{r}) \varphi_{k\sigma}^{0*}(\mathbf{r}) \varphi_{j\sigma}^{0*}(\mathbf{r}') \varphi_{k\sigma}^0(\mathbf{r}')}{\omega - \omega_{jk\sigma} + i\eta}. \quad (37)$$

(37) lygtyje  $f_{k\sigma}, f_{j\sigma}$  yra  $j$  ir  $k$  sukinio orbitalių užimtumo skaičiai,  $\omega_{jk\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{k\sigma}$  yra KS tikrinių energijos verčių skirtumai, o  $\varphi_{j\sigma}^0(\mathbf{r})$  yra KS sukinio orbitalės. Sumuojama per visus KS sukinines būsenas. Verta pastebėti, jog KS sistemos tankio-tankio atsako funkcija yra diagonali sukinio indeksų atžvilgiu. (36) lygtyje naudojamas tiesinis potencialas apibrėžiamas taip pat, kaip (33) lygtyje, tik visi nariai šiuo atveju turi sukinio indeksus  $\sigma$ :

$$v_{s1\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = v_{1\sigma}(\mathbf{r}, \omega) + \sum_{\sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right\} n_{1\sigma'}(\mathbf{r}', \omega). \quad (38)$$

Taip pat įvedus sukininius laisvės laipsnius  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ , mainų–koreliacijos potencialas bus dviejų tankių  $n_{\uparrow}$  ir  $n_{\downarrow}$  funkcionalas. Patogumo dėlei galima įvesti kombinuotą Hartree'o-mainų–koreliacijos branduolį  $f_{Hxc,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , kuris yra tiesiog lygus (38) lygties skliausteliuose esančiam nariui.

#### 1.2.4 Fizikinių dydžių skaičiavimas

Vienas pagrindinių norimų dydžių nuo laiko priklausomos tankio funkcionalo teorijos kontekste yra elektronų šuolių energijos  $\Omega_n = E_n - E_0$ , kur  $n = 1, 2, 3, \dots$  (29) lygtyje gauta išraiška rodo, jog šios energijos yra tankio–tankio atsako funkcijos poliai – tai reiškia, jog dėl tiksliai tokio dažnio perturbacijos tankio atsako funkcija diverguos. Susistemintą šių energijų skaičiavimo procedūrą pasiūlė M. E. Casida [35].

Pradinis šios formuluotės taškas yra tiesinė tankio atsako išraiška (36) su tiesiniu potencialu be išorinio trikdžio (lygties (38) narys  $v_{1\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = 0$ )

$$n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \Omega) = \sum_{\sigma'\sigma''} \int d^3\mathbf{r}' \chi_{s,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) \int d^3\mathbf{r}'' f_{Hxc,\sigma'\sigma''}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \Omega) n_{1\sigma''}(\mathbf{r}'', \Omega). \quad (39)$$

Tankio-tankio atsako funkciją (42) galima perrašyti kaip

$$\chi_{s,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k=1}^{\infty} \alpha_{jk\sigma} \frac{\Phi_{jk\sigma}^*(\mathbf{r})\Phi_{jk\sigma}(\mathbf{r}')}{\Omega - \omega_{jk\sigma} + i\eta}, \quad (40)$$

čia  $\alpha_{jk\sigma} = f_{k\sigma} - f_{j\sigma}$ ,  $\Phi_{jk\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi_{j\sigma}^{0*}(\mathbf{r}')\varphi_{k\sigma}^0(\mathbf{r})$ , o  $\omega_{jk\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{k\sigma}$ . Išvedimo tikslais įvedami papildomi dydžiai

$$g_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \Omega) = \int d^3\mathbf{r}' f_{\text{Hxc},\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) n_{1\sigma'}(\mathbf{r}', \Omega),$$

$$H_{jk\sigma}(\Omega) = \sum_{\sigma'} \int d^3\mathbf{r} \Phi_{jk\sigma}(\mathbf{r}) g_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \Omega),$$

$$\beta_{j'k'\sigma'} = \frac{H_{j'k'\sigma'}(\Omega)}{\Omega - \omega_{j'k'\sigma'}}.$$

Sąveikos matricos elementai apibrėžiami kaip

$$K_{jk\sigma,j'k'\sigma'}(\Omega) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \Phi_{jk\sigma}(\mathbf{r}) f_{\text{Hxc},\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Omega) \Phi_{j'k'\sigma'}^*(\mathbf{r}'). \quad (41)$$

Po tam tikrų algebrinių pertvarkymų iš (44) lygties galiausiai gaunama tikrinių verčių lygtis

$$\sum_{\sigma'} \sum_{j'k'} \left[ \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{j'k'\sigma'} + \alpha_{j'k'\sigma'} K_{jk\sigma,j'k'\sigma'}(\Omega) \right] \beta_{j'k'\sigma'}(\Omega) = \Omega \beta_{jk\sigma}(\Omega). \quad (42)$$

Pastaroji lygtis yra apibrėžta tik  $\alpha_{j'k'\sigma'} \neq 0$  – tai reiškia, jog nagrinėjami tik šuoliai iš užimtų orbitalių  $i, i'$  į laisvas orbitales  $a, a'$ . Apibrėžiant  $X_{ia\sigma} = -\beta_{ia\sigma}$  ir  $Y_{ia\sigma} = \beta_{ai\sigma}$ , iš (42) lygties gaunama lygčių sistema

$$\sum_{i'a'\sigma'} \left\{ \left[ \delta_{ii'} \delta_{aa'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{a'i'\sigma'} + K_{ia\sigma,i'a'\sigma'} \right] X_{i'a'\sigma'} + K_{ia\sigma,a'i'\sigma'} Y_{i'a'\sigma'} \right\} = -\Omega X_{ia\sigma}, \quad (43)$$

$$\sum_{i'a'\sigma'} \left\{ K_{ai\sigma,i'a'\sigma'} X_{i'a'\sigma'} + \left[ \delta_{aa'} \delta_{ii'} \delta_{\sigma\sigma'} \omega_{a'i'\sigma'} + K_{ai\sigma,a'i'\sigma'} \right] Y_{i'a'\sigma'} \right\} = \Omega Y_{ia\sigma}. \quad (44)$$

Ši lygčių sistema gali būti užrašoma pavidalu, kuris yra žinoma kaip Casida'os lygtis [35]

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (45)$$

čia matriciniai elementai atitinka išraiškas (43) ir (44) lygtyse. Dažnai (45) lygtis užrašoma tokia forma:

$$\mathbf{CZ} = \Omega^2 \mathbf{Z}, \quad (46)$$

čia  $\mathbf{C} = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}$  ir  $\mathbf{Z} = (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{X} - \mathbf{Y})$ . Išsprendus lygčių sistemą (43–44) gaunami atitinkamo sužadavimo dažniai, iš kurių nesunkiai galima gauti šuolio energiją.

Naudojantis šiomis išraiškomis galima apskaičiuoti ir daugelį kitų naudingų sistemos

charakteristikų. Sistemos dipolinio momento matricos elementai apibrėžiami kaip

$$\mathbf{d}_{nm} = \langle \Psi_n | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_m \rangle. \quad (47)$$

Jei  $n \neq m$ , tai atitinkamas (47) matricinis elementas žymi šuolio tarp būsenų  $m \rightarrow n$  dipolinį momentą. Tuo tarpu, diagonalūs šios matricos elementai parodo atitinkamos būsenos statinį dipolinį momentą (čia ir kitur naudojami atominiai vienetai).

### 1.2.5 CAM-B3LYP funkcionalas

Kaip jau buvo minėta, vienintelė formali aproksimacija nuo laiko priklausančios DFT teorijos kontekste yra skirta mainų–koreliacijos energijos daliai. Ji sudaro tik nedidelę dalį pilnosios energijos, tačiau ši dalis yra itin svarbi modeliuojant daugiadalelių sistemų charakteristikas, nes čia slypi visi nežinomi daugelio kūnų efektai.

Mainų–koreliacijos funkcionalas yra modeliuojamas kaip mainų ir koreliacijos dalių tiesinė kombinacija. Mainų funkcionalo bendra išraiška nuo laiko priklausančios DFT teorijos kontekste yra

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} n_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}, t) K_{\sigma}, \quad (48)$$

čia  $K_{\sigma} = 3[3/4\pi]^{1/3}$ , o sumuojama per sistemos sukinius laisvės laipsnius. Ši išraiška nėra tinkamai parametrizuota kokybiškam didelių sistemų sužadintų ir krūvio pernašos būsenų skaičiavimui. Vienas populiariausių funkcionalų CT būsenų tyrimams yra CAM-B3LYP [36, 37]. Šis funkcionalas implementuotas naudojant ilgo nuotolio pataisas mainų funkcionalui [37]

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (49)$$

čia  $\operatorname{erf}(x)$  yra standartinė paklaidos funkcija,  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ .  $\mu$  parametras (49) lygtyje apsprendžia santykį tarp ilgo ir trumpo nuotolio indėlių. CAM (*angl.* Coulomb-attenuating method) metode naudojamos optimizuotos vertės  $\alpha = 0,2$  ir  $\beta = 0,4$ . CAM-B3LYP funkcionale trumpo nuotolio indėlis apibrėžiamas kaip

$$E_x^t = -\frac{K_{\sigma}}{2} \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{R} n_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{R}, t) \times \left\{ 1 - \frac{8a_{\sigma}}{3} \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 \right] \right\}, \quad (50)$$

čia  $a_{\sigma} = \frac{\mu}{2(6\pi^2 n_{\sigma})}$ ,  $\mathbf{R} = \frac{(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{2}$ . Ši formuluoatė atitinka mainų hibridinio B3LYP funkcionalo energijos dalį [33]. Tuo tarpu ilgo nuotolio sąveika skaičiuojama naudojant Hartree–Fock teorijos mainų funkcionalą

$$E_x^i = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \varphi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \varphi_{j\sigma}(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2), \quad (51)$$

čia  $\varphi_{j\sigma}$  yra  $j$ -oji KS sukinio orbitalė, sumuojama per visas užimtų orbitalių poras. CAM-B3LYP metodikoje naudojamas vieno parametro OP koreliacijos funkcionalas [38]

$$E_c^{OP} = - \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3\mathbf{R} n_{\sigma}(\mathbf{R}, t) n_{\sigma'}(\mathbf{R}, t) \frac{1,52\beta_{\sigma\sigma'} + 0,57}{\beta_{\sigma\sigma'}^4 + 1,12\beta_{\sigma\sigma'}^3 + 0,32\beta_{\sigma\sigma'}}, \quad (52)$$

čia

$$\beta_{\sigma\sigma'} = 2,36 \frac{n_{\sigma}^{1/3}(\mathbf{R}, t) n_{\sigma'}^{1/3}(\mathbf{R}, t) K_{\sigma} K_{\sigma'}}{n_{\sigma}^{1/3}(\mathbf{R}, t) K_{\sigma} + n_{\sigma'}^{1/3}(\mathbf{R}, t) K_{\sigma'}}.$$



### 1.3 Poliarizuojamo kontinuumo modelis

Šiame skyrelyje pateikta medžiaga plačiau apžvelgiama anksčiau atliktame tiriamajame darbe [39]. Neretai modeliuojant sistemą kvantinės chemijos metodais reikia įvertinti, kaip sistemos charakteristiką pakeičia skirtingi tirpikliai. Tirpiklis, kuriame solvatuojamos specifinės molekulės, paprastai yra daugelio laisvės laipsnių sistema. Akivaizdu, kad tokios sistemos aprašymas remiantis kvantine mechanika yra labai sudėtinga ir praktiškai neišsprendžiama užduotis. Šią problemą galima gerokai supaprastinti, jei į atskirus tirpiklio laisvės laipsnius nėra atsižvelgiama, o visas tirpiklis yra modeliuojamas kaip tam tikra tolydinė terpė. Toks solvatacijos formulavimas yra labai lankstus ir leidžia nagrinėti sistemą naudojantis kvantinės mechanikos principais ir tuo iš dalies atsižvelgti į aplinkos efektus.

Kiekvienas molekulės–tirpiklio modelis reikalauja klasikinio elektrostatinio Poisson'o uždavinio sprendimo

$$-\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla V(\mathbf{r})] = 4\pi\rho_M(\mathbf{r}), \quad (53)$$

čia  $\epsilon(\mathbf{r})$  yra terpės dielektrinė funkcija, o  $\rho_M(\mathbf{r})$  – krūvio tankis. Jei molekulė yra jau solvatuota, (53) lygtį galima išskaidyti

$$\begin{cases} -\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho_M(\mathbf{r}), & \text{jei } \mathbf{r} \in C, \\ -\epsilon\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0, & \text{jei } \mathbf{r} \notin C, \end{cases} \quad (54)$$

čia  $C$  yra tiriamosios molekulės užimtas tūris, o  $\epsilon$  yra terpės dielektrinė konstanta. Tuo tarpu  $V(\mathbf{r})$  yra elektrostatinių potencialų  $V_M(\mathbf{r})$ , atsiradusio dėl krūvio tankio  $\rho_M(\mathbf{r})$ , ir  $V_R(\mathbf{r})$ , atsiradusio dėl dielektrinės terpės poliarizacijos, suma.

Viena populiariausių tolydinio tirpiklio modelių klasių – ASC (*angl.* Apparent Surface Charge) – remiasi tikrojo paviršiaus krūvio  $\sigma(\mathbf{s})$  skaičiavimu. Šią metodų klasę sieja potencialo apibrėžimas

$$V_\sigma(\mathbf{r}) = \int_\Gamma \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d^2\mathbf{s}, \quad (55)$$

čia  $\Gamma$  yra ertmės paviršius, o  $\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{r} \in \Gamma$ . Šis potencialas yra lygus anksčiau apibrėžtam atsako potencialui  $V_R(\mathbf{r})$ . Siekiant suskaičiuoti šį integralą, ertmės paviršius  $\Gamma$  paprastai yra padalinamas į baigtinį elementų skaičių, kurių paviršiuje  $\sigma(\mathbf{s}_k)$  laikomas pastoviu. Tokiu būdu dauginant  $\sigma(\mathbf{s}_k)$  iš atitinkamo ploto  $A_k$  gaunamas taškinių krūvių rinkinys, ir integralą galima pakeisti baigtine suma

$$V_\sigma(\mathbf{r}) \approx \sum_k \frac{\sigma(\mathbf{s}_k)A_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}_k|} = \sum_k \frac{q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}_k|}. \quad (56)$$

Žinant potencialą  $V_\sigma(\mathbf{r})$ , galima suderintiniais metodais išspręsti lygtį (60) ir gauti krūvio tankį  $\rho_M(\mathbf{r})$ . Šiai metodų grupei priklauso DPCM, COSMO(CPCM) ir IEFPCM [40] metodai. Bet kokiai molekulei ar jų sistemai naudojama specifinė solvatacijos procedūra. Pirmiausia, tirpiklyje sukuriami optimalaus dydžio ir formos ertmė, padalinta į tirpikliui prieinamą (*angl.* Solvent Accesible Surface  $\equiv$  SAS) ir tirpikliui neprieinamą paviršiaus plotą (*angl.* Solvent Excluded Surface  $\equiv$  SES).

Kai molekulė patalpinama į ertmę, naudojantis sąveikos parametru  $\lambda$ , įgaunančiu vertes nuo 0 iki 1, įjungiamos molekulės–tirpiklio sąveikos ( $\lambda = 0$  nurodo, jog sąveikų nėra, o  $\lambda = 1$  – molekulė solvatuota, sąveika įjungta). Kai molekulė yra solvatuota dielektrike, toliau galima tyrinėti šios kombinuotos sistemos pagrindinės ir sužadintų būsenų charakteristikas pasirinkta metodika.

## 2 Metodai

Visos tiriamos molekulinės struktūros buvo išrinktos iš aukštos erdvinės skyros LHCII baltymo trimerinio komplekso F grandinės monomero [18]. Šiame darbe buvo tiriami visi artimi ir stipria tarpusavio sąveika pasižymintys molekuliniai chlorofilo dimerai (žr. Priedą, 8 lentelė). Aplinkos, kaip tam tikros dielektrinės terpės poveikis (žr. 1.3 skyrelį) buvo tiriamas Chla610–Chla611 ir Chla604–Chlb606 molekulių dimerų sužadintų būsenų energijoms. Tuo tarpu aukštesniu artiniu (išreikštai įtraukiant ir protonuojant aminorūgštis) aplinkos poveikis buvo nagrinėjamas Chla610–Chla612, Chla611–Chla612, Chla613–Chla614 ir Chla604–Chlb606 molekuliniams dimerams. Remiantis LHCII komplekso kristaline struktūra, šioms struktūroms iš viso buvo išrinktos 37 artimos aminorūgštys esančios 15 Å atstumu nuo dimero toje pačioje grandinėje.

Aminorūgštims atrinkti buvo naudojama specifinė procedūra. Pirmiausia, buvo laikoma, jog aminorūgštys gali protonuotis tik savo šoninėse grandinėse. Remiantis šia prielaida iš 20 žinomų aminorūgščių rūšių buvo atrinktos tik 5 rūšys (ARG, LYS, HIS, ASN ir GLN). ARG, LYS ir HIS aminorūgštys gali lengvai priimti protoną šoninėje grandinėje ir dažniausiai kambario temperatūroje yra randamos protonuotoje formoje [41]. Likusios dvi aminorūgštys turi amido grupę savo šoninėse grandinėse, kur dėl cheminio rezonanso deguonies atomas gali tapti protonų akceptoriumi [42]. Antra, buvo padaryta prielaida, kad aminorūgščių tarpusavio jungtys negali būti paveiktos vandenilio jonų. Šią prielaidą lemia tai, jog aminorūgštis į antrines struktūras (klostes ir spirales) sujungia peptidiniai ryšiai, kurie kambario temperatūroje yra atsparūs protonų įtakai [43].

Toliau nurodyta šiame darbe taikyta molekulių struktūro modeliavimo ir skaičiavimo procedūra. Pirmiausia, remiantis kristaline LHCII struktūra buvo išrinktos visos pasirinktos chlorofilo ir aminorūgščių (*angl.* amino acid = AA) molekulės. Visų struktūrų geometrijos buvo optimizuojamos DFT/CAM-B3LYP/cc-pVDZ teoriniame lygmenyje. Šiame darbe CAM-B3LYP funkcionalas buvo pasirinktas, nes CAM metodu išskirtos ilgo ir trumpo nuotolio dalys leidžia gerai kokybiškai aprašyti eksitonines ir CT būsenas (žr. 1.2.5 skyrelį). Tuo tarpu, Dunning'o pastovios koreliacijos gausinių bazinių funkcijų rinkinys cc-pVDZ [44] buvo pakankamas, nes tiriamas sistemas sudarė tik 1–2 elementų lentelės grupės elementai ir Mg. Po struktūrų optimizacijos, iš Chl ir aminorūgščių monomerų, remiantis kristaline LHCII komplekso struktūra buvo formuojami Chl–Chl dimerai, taip pat Chl–Chl–AA(–AA<sup>+</sup>) ir Chl–Chl–AA–AA(–AA–AA<sup>+</sup>) struktūros. Ši procedūra buvo atliekama naudojantis mažiausių kvadratų tapatinimo metodu, kuris yra implementuotas Chimera vizualizacijos programoje [45]. Galiausiai, Chl monomerų ir visų suformuotų oligomerų struktūrų sužadintų būsenų energijų spektrai buvo skaičiuojami TDDFT/CAM-B3LYP/ccpVDZ teoriniame lygmenyje. Skaičiavimai buvo atlikti, naudojantis Gaussian programiniu paketu [46], o duomenų analizė ir vizualizacija atlikta naudojantis GaussView ir VMD [47] programine įranga. Sužadintų būsenų spektrai atvaizduoti naudojant modifikuotą Python kodą [48], laisvai prieinamą GitHub internetinėje svetainėje.

### 3 Rezultatai

#### 3.1 Fitilo uodegų įtakos įvertinimas sužadintų būsenų energijoms

Visų pirma, buvo skaičiuojami LHCI kompleksė pasirinktų Chl monomerų ir dimerų energijų spektrai. Paprastai tyrinėjant Chl sužadintų būsenų charakteristikas yra pašalinamos fitilo uodegos [49, 50]. Norint įsitikinti ar ši procedūra pateisinama, buvo palygintos monomerų Chla610, Chla611, Chla612, Chla604 ir Chlb606 (žr. 1 pav.) pirmų 8 sužadintų būsenų energijos su ir be fitilo uodegų (1 lentelė) [51].

Žiūrint į 1 lentelės duomenis, akivaizdu, jog monomerų sužadintų būsenų energijos iš esmės nepriklauso nuo to ar struktūroje yra fitilo uodega, ar ne. Žemutinių S<sub>1</sub>–S<sub>4</sub> būsenų energijos pakinta per 0–0,02 eV, o aukštesniems sužadimams energijos pokytis siekia iki 0,05 eV. Verta paminėti, jog tais atvejais, kai fitilo uodega buvo nukirpta, chlorofilo *a* molekulių sužadintų būsenų spektrai turi nežymių tarpusavio skirtumų. Tuo tarpu net ir be fitilo uodegos, chlorofilo *b* molekulės sužadintų būsenų energijos lygmenų išsidėstymas iš esmės skiriasi nuo chlorofilo *a* molekulių.

Iš nagrinėtų monomerų pagal LHCI kristalo struktūra buvo suformuoti molekuliniai dime-  
rai, kurių suskaičiuotų pirmų 8 sužadintų būsenų energijos su ir be fitilo uodegų parodytos 2 len-  
telėje. Akivaizdu, jog dimerų atveju energijos pokyčiai yra šiek tiek didesni. Jau S<sub>1</sub> būsenos ener-  
gija pakinta iki 0,1 eV, o aukštesnės eilės sužadimams energijos lygmenų poslinkiai siekia iki  
0,17 eV. Didžiausias energijos pokytis matomas Chla611–Chla612 dimero S<sub>5</sub> būsenos energijai  
(0,35 eV). Pastaroji būseną šiame darbe buvo identifikuota kaip krūvio pernašos būseną. Tuo tar-  
pu, Chla604–Chlb606 dimero energijos lygmenų išsidėstymas mažiausiai priklauso nuo to, ar Chl  
monomerų struktūroje yra fitilo uodega ar ne. Verta paminėti, jog daugumoje atvejų pašalinus fitilo  
uodegą dimero struktūroms yra stebimas lygmenų energijos sumažėjimas.

Daugumoje atvejų, pašalinus fitilo uodegą, atomų skaičius tiriamose sistemose sumažėjo be-  
veik du kartus. Palyginus vidutinį sužadintų būsenų energijų skaičiavimo laiką naudojant pastovų  
mazgų ir branduolių skaičių, buvo pastebėta, jog tiek monomerų ( $t_{su} = 38$  min,  $t_{be} = 20$  min), tiek  
dimerų ( $t_{su} = 235$  min,  $t_{be} = 122$  min) atvejais skaičiavimai pagreitėja beveik du kartus. Kadangi  
suzadintų būsenų skaičiavimas buvo nepalyginamai dažniausias skaičiuojamasis darbas šiame

1 lentelė. Chla610, Chla611, Chla612, Chla604 ir Chlb606 monomerų pirmų 8 sužadintų būsenų energijos (eV) su ir be fitilo uodegų.

	Chla610		Chla611		Chla612		Chla604		Chlb606	
	su	be	su	be	su	be	su	be	su	be
S <sub>1</sub>	2,13	2,14	2,14	2,15	2,14	2,14	2,14	2,14	2,25	2,25
S <sub>2</sub>	2,52	2,53	2,54	2,54	2,54	2,53	2,54	2,54	2,60	2,60
S <sub>3</sub>	3,41	3,44	3,44	3,45	3,44	3,44	3,45	3,46	3,34	3,35
S <sub>4</sub>	3,65	3,66	3,64	3,64	3,64	3,66	3,63	3,63	3,53	3,53
S <sub>5</sub>	3,68	3,70	3,70	3,71	3,70	3,70	3,71	3,71	3,66	3,66
S <sub>6</sub>	3,79	3,80	3,79	3,80	3,79	3,74	3,77	3,77	3,76	3,76
S <sub>7</sub>	3,81	3,81	3,82	3,83	3,82	3,80	3,80	3,79	3,78	3,78
S <sub>8</sub>	4,11	4,11	4,10	4,11	4,10	4,09	4,08	4,08	3,98	3,97

2 lentelė. Chla610–Chla611, Chla610–Chla612, Chla611–Chla612 ir Chla604–Chlb606 dimerų pirmų 8 sužadintų būsenų energijos (eV) su ir be fitilo uodegų.

	Chla610–Chla611		Chla610–Chla612		Chla611–Chla612		Chla604–Chlb606	
	su	be	su	be	su	be	su	be
S <sub>1</sub>	2,17	2,14	2,23	2,13	2,16	2,10	2,13	2,13
S <sub>2</sub>	2,24	2,15	2,24	2,14	2,28	2,15	2,23	2,23
S <sub>3</sub>	2,56	2,53	2,63	2,53	2,55	2,50	2,53	2,54
S <sub>4</sub>	2,63	2,55	2,63	2,53	2,66	2,54	2,59	2,58
S <sub>5</sub>	3,47	3,44	3,50	3,36	3,18	2,83	2,85	2,82
S <sub>6</sub>	3,55	3,45	3,51	3,39	3,20	3,19	3,22	3,19
S <sub>7</sub>	3,58	3,56	3,54	3,42	3,44	3,32	3,27	3,27
S <sub>8</sub>	3,68	3,64	3,56	3,44	3,61	3,36	3,31	3,29

tyrime, pašalinus fitilo uodegas sutaupomi dideli skaičiavimo kaštai.

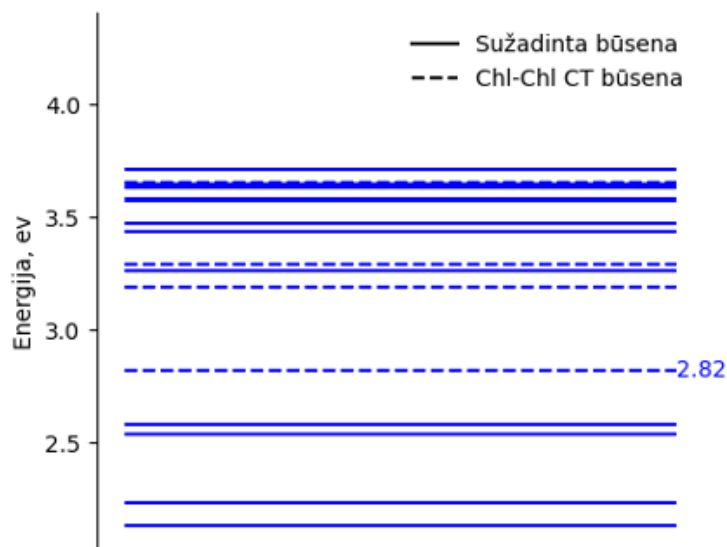
Galiausiai, buvo pastebėta, jog atliekant Chl molekulių struktūros optimizaciją, porfirino žiedas beveik nesikeičia, kai tuo tarpu didžiausi pokyčiai stebimi fitilo uodegoje. Sutapatinus molekules prieš ir po optimizacijos buvo matuojami atstumai tarp fitilo uodegos galų (3 lentelė) [39]. Lyginant šiuos duomenis su porfirino žiedo skersmeniu (~ 7 Å), akivaizdu, jog daugeliu atveju fitilo uodega nutolsta nuo pradinės padėties per 1–2 žiedo skersmenis. Daugiau nei per du porfirino žiedo skersmenis pasislenka Chla611 monomero fitilo uodega (~ 14,3 Å). Kaip žinoma, erdvė LHCI baltyme yra stipriai suvaržyta, nes ją tankiai užpildo pigmentai (chlorofilai ir karotenoidai) bei aminorūgštys. Taigi, tokiems dideliems struktūriniais pokyčiams įvykti fiziškai nėra galimybės. Remiantis pateiktais duomenimis, buvo nuspręsta, jog fitilo uodegos pašalinimas visoms chlorofilo struktūroms yra galimas ir kai kuriais atvejais būtinas.

3 lentelė. Atstumai tarp fitilo uodegos galų (d, Å) Chla610, Chla611, Chla612, Chla604 ir Chlb606 monomerams prieš ir po struktūros optimizacijos.

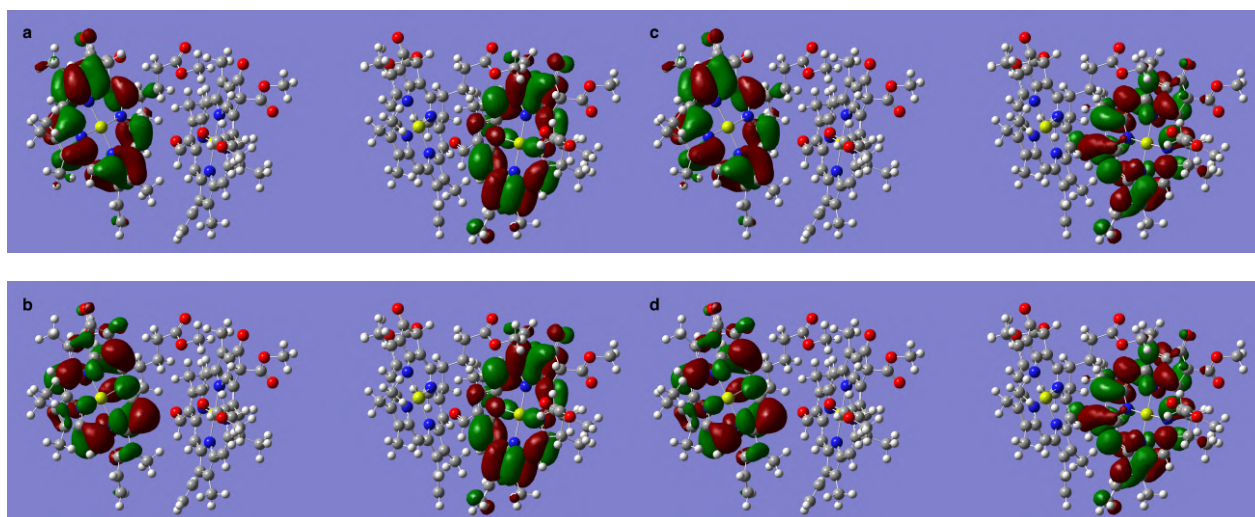
	Chla610	Chla611	Chla612	Chla604	Chlb606
d, Å	5,13	14,28	12,26	12,42	6,15

## 3.2 CT būsenų nustatymas

CT būsenos buvo klasifikuojamos atsižvelgiant į molekulinę orbitalių indėlius į sužadintas būsenas, statinius bei šuolio iš pagrindinės būsenos dipolinius momentus ir atskirų fragmentų Mulliken'o krūvių sumą. Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 dimero pirmų 16 sužadintų būsenų spektras pavaizduotas 2 paveiksle. Spektre pavaizduota, jog S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>8</sub> ir S<sub>15</sub> sužaditimai yra Chl–Chl CT būsenos. 3 paveiksle parodyti orbitalių indėliai į šias sužadintas būsenas. Akivaizdu, jog visais atvejais matomi nelokalūs šuoliai, kai elektronas peršoka nuo vieno monomero ant kito. Vis dėlto, toks vizualus įvertinimas nėra kiekybinis kriterijus teigti, jog sužadavimo metu vyksta krūvio pernaša.



2 pav. Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 dimero pirmų 16 šuolių iš pagrindinės būsenos energijų spektras. Skaičius šalia spektro linijos nurodo sužadavimo energiją.



3 pav. Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 dimero S<sub>5</sub> (a), S<sub>6</sub> (b), S<sub>8</sub> (c) ir S<sub>15</sub> (d) sužadintų būsenų orbitalių indėliai. Pavaizduoti tik vieninteliai arba reikšmingiausi indėliai į sužadinimus. Sužaditimai nurodyti iš kairės į dešinę.

Bene svarbiausias kriterijus, leidžiantis klasifikuoti būseną kaip krūvio pernašos yra šios

būsenos statinis ir šuolio iš pagrindinės būsenos dipolinis momentas. Pirmų 6 Chla604–Chlb606 dimero sužadintų būsenų statiniai ir šuolio iš pagrindinės būsenos dipoliniai momentai atvaizduoti 4 lentelėje. Duomenys rodo, jog S<sub>5</sub> ir S<sub>6</sub> sužadintoms būsenoms būdingas absoliutus statinis dipolinis momentas beveik 2,5 karto didesnis nei pagrindinės būsenos. Šį skirtumą ryškiau atspindi tiriamos ir pagrindinės būsenų statinių dipolinių momentų skirtumas  $|\vec{\mu}_n - \vec{\mu}_0|$ . Pastarasis S<sub>5</sub> ir S<sub>6</sub> sužadanimams yra ~ 30 kartų didesnis, nei pirmų S<sub>1</sub>–S<sub>4</sub> sužadintų būsenų. Galiausiai, žiūrėdami į Mulliken'o krūvių sumas atskiriems fragmentams, matome, jog pagrindinei būsenai ir pirmiems keturiems sužadanimams abiejų monomerų krūviai yra artimi nuliui. Tuo tarpu, akivaizdu, jog S<sub>5</sub> ir S<sub>6</sub> sužadanimų metu vyksta krūvio pernaša. Šių sužadanimų metu pernešamas beveik vieno elektrono krūvis nuo Chla604 monomero (donoro) ant Chlb606 struktūros (akceptoriaus). Pagal šiuos duomenis S<sub>5</sub> ir S<sub>6</sub> sužadanimai gali būti vadinami CT būsenomis.

4 lentelė. Chla604–Chlb606 dimero pagrindinės ir pirmų 6 sužadintų būsenų statiniai (SDM) ir šuolio iš pagrindinės būsenos (TDM) dipoliniai momentai (D) bei atskirų fragmentų Mulliken'o krūvių sumos.

	SDM		TDM	Mulliken'o krūviai	
	Abs	$ \vec{\mu}_n - \vec{\mu}_0 $	Abs	Chla604	Chlb606
S <sub>0</sub>	13,4	–	–	0,025	-0,025
S <sub>1</sub>	12,8	0,76	4,36	0,025	-0,025
S <sub>2</sub>	13,2	0,19	4,53	0,023	-0,023
S <sub>3</sub>	12,5	1,2	1,50	0,024	-0,024
S <sub>4</sub>	13,3	1,3	1,12	0,022	-0,022
S <sub>5</sub>	30,6	32,6	0,29	0,96	-0,96
S <sub>6</sub>	29,1	30,9	0,23	0,96	-0,96

### 3.3 Aplinkos įskaitymas tolydinės solvatacijos modeliu

Identifikavus krūvio pernašos būsenas, kyla klausimas: ar šios būsenos gali būti atsakingos už LHCII oligomeruose ir kristaluose stebimą raudonąją fluorescenciją? Žinoma, jog raudonosios fluorescencijos maksimumas yra stebimas 700–710 nm (1.75–1.77 eV) ribose [14], žemiau nei chlorofilams būdingas  $Q_y$  sužadinimas (2 pav.,  $S_1$  ir  $S_2$ ). Tyrinėjant sužadintas būsenas vakuume, CT būsenos yra energetiškai per aukštai, kad jas būtų galima tapatinti su „raudonosios“ fluorescencijos būsenomis. Todėl pirmiausia buvo tikrinama, kaip šių CT būsenų energija keisis priklausomai nuo aplinkos dielektrinės skvarbos. Yra žinoma, jog LHCII baltymo aplinkos dielektrinė konstanta  $\epsilon \approx 2$  [52]. Naudojantis PCM solvatacijos modeliu buvo skaičiuojami dimerų sužadintų būsenų spektrai šios dielektrinės aplinkos ribose. Rezultatai atvaizduoti 5 lentelėje [39]. Akivaizdu, jog skirtinga terpės dielektrinė skvarba tik labai nežymiai pakeičia Chla604–Chlb606 dimero sužadintų būsenų energijas. Lokaliems sužadinimams varijuojant terpės dielektrinę konstantą  $\epsilon \approx 1,5$ – $2,5$  ribose sužadintų būsenų energijos pakinta per 0,01–0,04 eV, o CT būsenoms šis pokytis siekia iki 0,07 eV. Taip pat jokių reikšmingesnių pokyčių nepastebėta praplėtus dielektrinės konstantos ribas iki  $\epsilon = 10$ , gerokai daugiau nei būdinga LHCII baltymo aplinkai. Chla604–Chlb606 dimero sužadintų būsenų energijos varijuojant dielektrinę konstantą nuo  $\epsilon = 2,5$  iki  $\epsilon = 10$  daugumoje atvejų visai nesikeičia. Didžiausias energijos pokytis yra stebimas  $S_5$  dimero CT būsenai, kurios energija tiriamose dielektrinės konstantos ribose pakyla per 0,15 eV. Panašūs rezultatai gauti ir Chla610–Chla611 dimerui (žr. Priedą, 6–7 lent.). Verta pastebėti, jog lokaliems sužadinimams dielektrinės aplinkos įtraukimas daugumoje atvejų sumažina būsenos energiją, o CT būsenų energijos tuo pačiu padidėja.

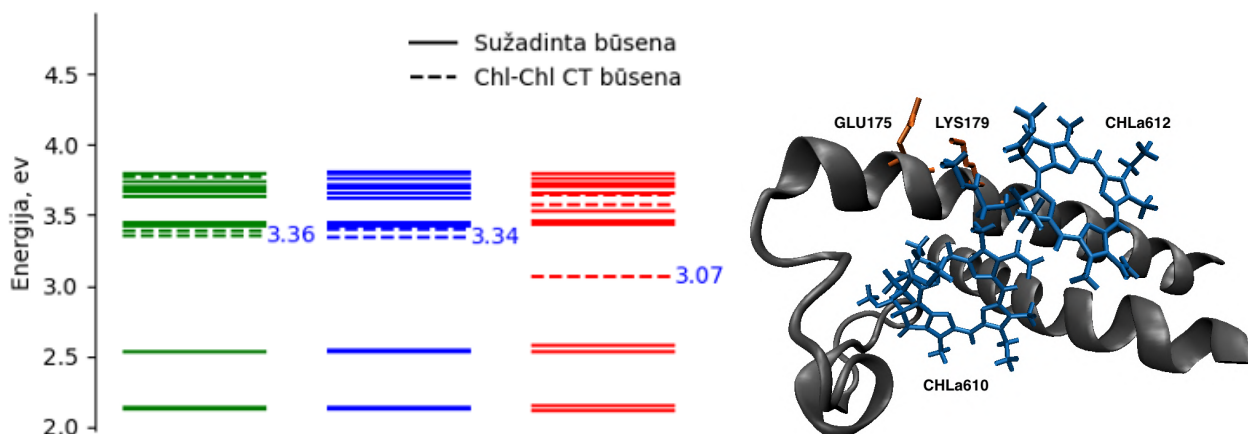
5 lentelė. Pirmų 8 Chla604–Chlb606 dimero sužadintų būsenų energijos skirtingos dielektrinės skvarbos terpėse. Naudoti tirpikliai – kriptonas ( $\epsilon = 1,51$ ), ksenonas ( $\epsilon = 1,71$ ), heptanas ( $\epsilon = 1,91$ ), 1-heksenas ( $\epsilon = 2,07$ ), benzenas ( $\epsilon = 2,27$ ), o-ksilenas ( $\epsilon = 2,54$ ), chloroformas ( $\epsilon = 4,71$ ), 1-dekanolis ( $\epsilon = 7,53$ ) ir n-oktanolis ( $\epsilon = 9,86$ ). \* pažymėtos CT būsenos.

	Dielektrinė skvarba									Vakuumas
	1,51	1,71	1,91	2,07	2,27	2,54	4,71	7,53	9,86	
$S_1$	2,11	2,10	2,10	2,10	2,09	2,09	2,10	2,10	2,10	2,13
$S_2$	2,21	2,21	2,21	2,21	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,23
$S_3$	2,53	2,53	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,54
$S_4$	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,56	2,56	2,56	2,58
$S_5$	2,89	2,91	2,92	2,93	2,94	2,95	3,01	3,03	3,04	2,82*
$S_6$	3,18	3,16	3,14	3,14	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,19*
$S_7$	3,25	3,26	3,28	3,29	3,29	3,29	3,30	3,30	3,30	3,27
$S_8$	3,36	3,34	3,32	3,32	3,30	3,30	3,33	3,33	3,33	3,29*



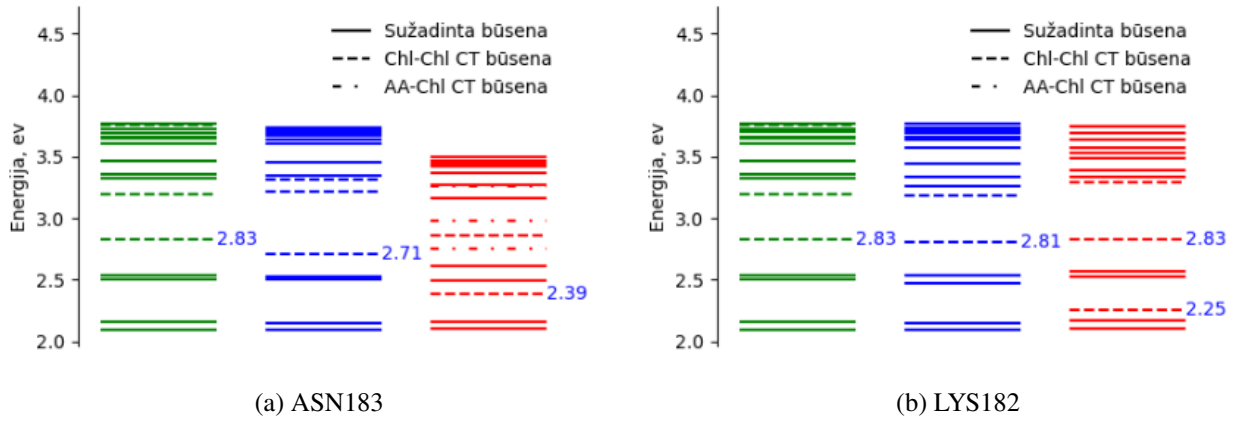
### 3.4 Aplinkos įskaitymas išreikštai įtraukiant amino rūgštis

Taigi, keičiantis aplinkos dielektrinei konstantai Chl dimerų sistemų CT būsenų energijos beveik nekinta (žr. 3.3 skyrelį). Yra žinoma, jog nefotocheminio gesinimo reiškinys inicijuojamas tilakoido membranoje atsiradus protonų gradientui ( $\Delta\text{pH}$ ) [8]. Šio proceso metu laisvi protonai keliauja per membraną ir turi galimybę protonuoti aplinkines aminorūgštis. Dėl šios priežasties, toliau buvo tiriama aminorūgščių protonavimo įtaka Chl dimerų sužadintų būsenų energijų spektrams.



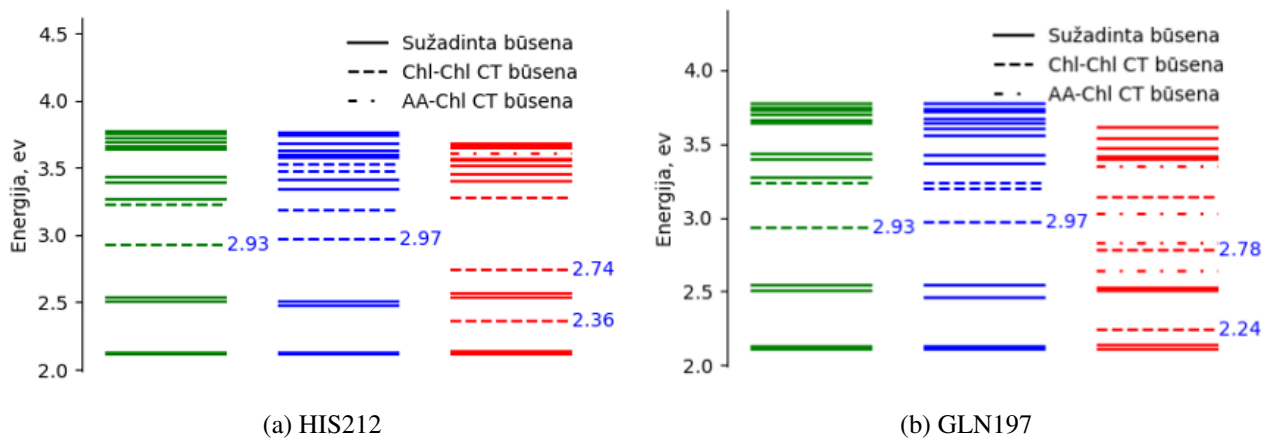
4 pav. Kairėje – Chla610–Chla612 dimero sužadintų būsenų spektras (žalia) kartu su neutralia (mėlyna) ir protonuota (raudona) LYS179 aminorūgštimi. Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. Dešinėje – LHCII baltymo fragmentas (pilka) ir Chla610–Chla612 dimeras (mėlyna) bei GLU175 ir LYS179 aminorūgštys (oranžinė).

Neseniai atliktame tyrime [15] buvo pasiūlyta nefotocheminio gesinimo schema, paremta aplink chlorofilo dimerus Chla610–Chla611 ir Chla610–Chla612 esančių aminorūgščių protonavimu (žr. 1.1 skyrelį). Straipsnyje teigiama, jog (de)protonuojant šalia Chla610–Chla612 dimero esančias aminorūgštis GLU175 ir LYS179 dimero CT būsenų energijas galima sumažinti  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0,25 \text{ eV}$ ). Pastarosios aminorūgšties protonavimo efektas Chla610–Chla612 dimerui buvo suskaičiuotas naudojant šiame darbe pasiūlytą modelį (4 pav.). Iš spektro matosi, jog pridėjus neutralią LYS179 aminorūgšties struktūrą pirmosios Chla610–Chla612 dimero CT būsenos energija pakinta minimaliai (0,02 eV), o LYS179 aminorūgšties protonavimas ją sumažina dar 0,27 eV. Akivaizdu, jog minėtame tyrime [15] aprašytas efektas yra gana tiksliai atkartojamas naudojant šiame darbe pasiūlytą modelį. Kadangi rezultatai atitinka, galima sakyti, jog didžiausia šio efekto dalis kyla iš LYS179 aminorūgšties protonavimo, o GLU175 aminorūgšties deprotonavimo efektas yra nykstamai mažas. Vis dėlto, šiame spektre (4 pav.) stebimas efektas yra per mažas, o pirmosios Chla610–Chla612–LYS179<sup>+</sup> struktūros CT būsenos energija yra per didelė, kad atitiktų „raudonosios“ fluorescencijos signalą, stebimą LHCII oligomeruose.



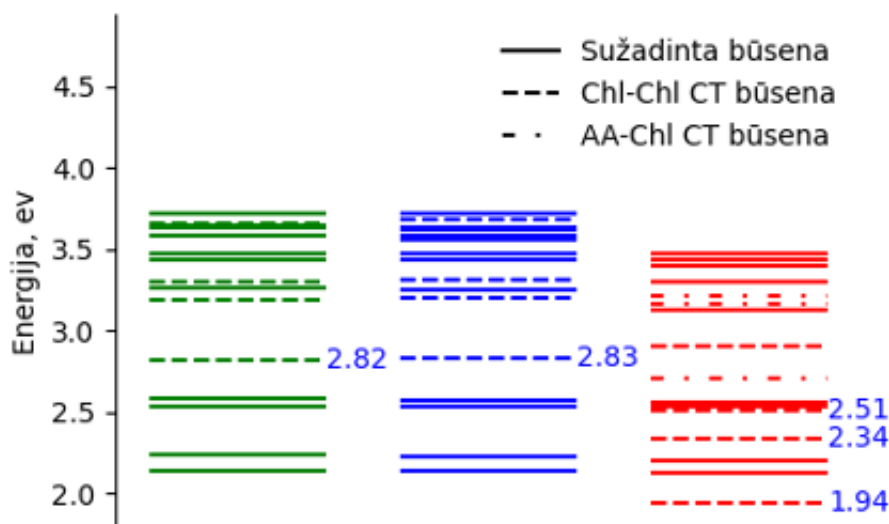
5 pav. Chla611–Chla612 dimero sužadintų būsenų spektras (žalia) kartu su neutralia (mėlyna) ir protonuota (raudona) aminorūgštimi (spekto antraštėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.

Toliau buvo tiriama artimų aminorūgščių protonavimo efektai kitiems LHCII baltyme esantiems Chl dimerams. Suskaičiavus visų artimų ir stipriai saveikaujančių Chl dimerų sužadintųjų būsenų spektrus, buvo išrinkti 3 dimerai – Chla611–Chla612, Chla613–Chla614 ir Chla604–Chlb606 – kurių pirmoji CT būseną buvo 2,8–2,9 eV ribose (žr. Priedą, 8 lent.). Chla611–Chla612 dimerui didžiausias efektą turėjo ASN183 ir LYS182 aminorūgštys (5 ir 12 pav.). Kaip matosi spektre, abiem atvejais pirmosios CT būsenos energija nusileidžia žemiau nei Chl būdingi  $Q_x$  šuoliai, tačiau energijos išlieka didesnės nei  $Q_y$  lokalių šuolių. Neutralios ASN183 struktūros atsiradimas sumažina  $S_5$  būsenos energiją 0,12 eV, tuo tarpu grynas šios aminorūgšties protonavimo efektas yra 0,32 eV. Įterpus neutralią LYS182 aminorūgštį Chla611–Chla612 dimero energijos lygmenų išsidėstymas iš esmės nepakinta, tačiau grynas aminorūgšties protonavimo efektas yra beveik dvigubai didesnis (0,56 eV). Taip pat matome, jog Chla611–Chla612–LYS182<sup>+</sup> struktūros  $S_6$  CT būsenos energija susilygina su pirmosios Chla611–Chla612 dimero CT būsenos energija.



6 pav. Chla613–Chla614 dimero sužadintų būsenų spektras (žalia) kartu su neutralia (mėlyna) ir protonuota (raudona) aminorūgštimi (spekto antraštėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.

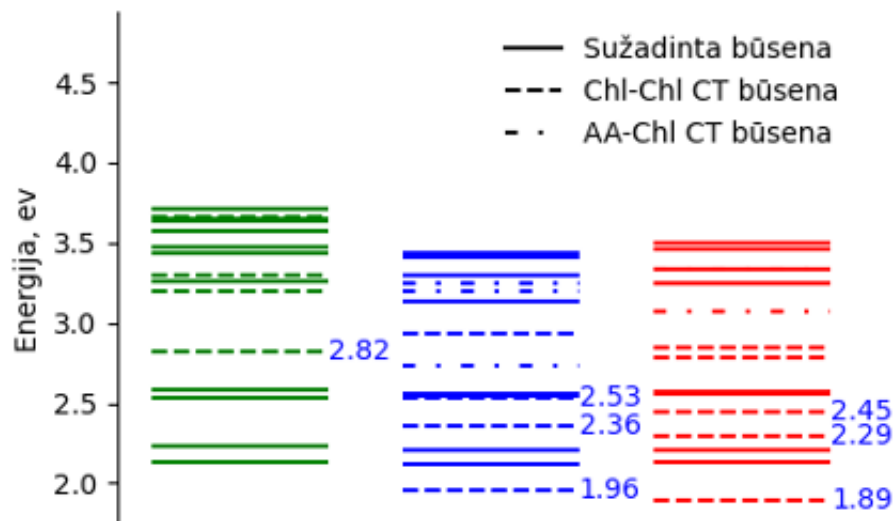
Chla613–Chla614 dimero CT būsenų energijai didžiausią įtaką turėjo GLN197 ir HIS212 aminorūgščių protonavimas (6 ir 13 pav.). Šiuo atveju abiejų aminorūgščių protonavimo efektas Chla613–Chla614 dimero CT būsenoms yra gana panašus. Tiek įterpiant HIS212, tiek GLN197 aminorūgštį, pirmosios CT būsenos energija išauga 0,04 eV, o šioms aminorūgštims protonuojantis net 2 CT būsenos nusileidžia energetiškai žemiau nei pirmoji Chla613–Chla614 dimero CT būsenos. HIS212 aminorūgšties protonavimo efektas yra 0,61 eV, o GLN197 aminorūgštis pirmosios CT būsenos energiją sumažina net 0,73 eV.



7 pav. Chla604–Chlb606 dimero sužadintų būsenų spektras (žalia) kartu su neutralia (mėlyna) ir protonuota (raudona) GLN131 aminorūgštimi. Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintimų energijas. AA-Chl CT būsenos nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.

Didžiausias aminorūgščių protonavimo efektas buvo pastebėtas Chla604–Chlb606 dimero CT būsenoms (7 ir 14 pav.) [26]. Akivaizdu, jog GLN131 aminorūgšties protonavimas nuleidžia net trijų CT būsenų energijas žemiau už Chla604–Chlb606 dimero S<sub>5</sub> CT būsenos energiją. Nors neutralios GLN131 aminorūgšties įtraukimas neturi jokio pastebimo efekto dimero energijos lygmenų išsidėstymui, GLN131 struktūros protonavimas sumažina pirmosios CT būsenos energiją ~ 0,9 eV. Verta pastebėti, jog pirmoji Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros CT būsenos taip pat yra ir pirmasis S<sub>1</sub> sužadintimas. S<sub>1</sub>, S<sub>4</sub> ir S<sub>5</sub> sužadintų būsenų orbitalių indėliai, statiniai ir šuolio iš pagrindinės būsenos dipoliniai momentai bei atskirų struktūrų Mulliken'o krūvių suma parodyta Priede.

Galiausiai buvo tikrinama, kokį efektą Chla604–Chlb606 dimero CT būsenoms turės dviejų aminorūgščių protonavimas. Be GLN131 aminorūgšties, Chla604–Chlb606 dimero CT būsenoms pastebimą efektą turėjo dar trys aminorūgštys – HIS120, GLN122 ir ARG142 (žr. Priedą, 15 pav.). Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup>–HIS120 oligomero spektras yra pavaizduotas 8 paveiksle. Lyginant su Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros spektru (7 pav., raudona), matosi, jog įtraukus neutralią aminorūgštį HIS120 kiekvieno CT lygmens energija išauga 0,02 eV. Šis efektas yra matomas ir originaliame Chla604–Chlb606–HIS120 struktūros energijos lygmenų išsidėstyme (žr. Priedą). Tuo tarpu, protonavus HIS120 aminorūgštį, visų lygmenų energijos nusileidžia per ~ 0,07–0,08 eV. Šis efektas gana gerai atitinka Chla604–Chlb606 struktūros pirmos CT būsenos energijos sumažėjimą



8 pav. Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 dimero sužadintų būsenų spektras (žalia) ir Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606–GLN131<sup>+</sup>–HIS120 struktūros energijos lygmenys su neutralia (mėlyna) ir protonuota (raudona) HIS120 aminorūgštimi. Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo CT būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.

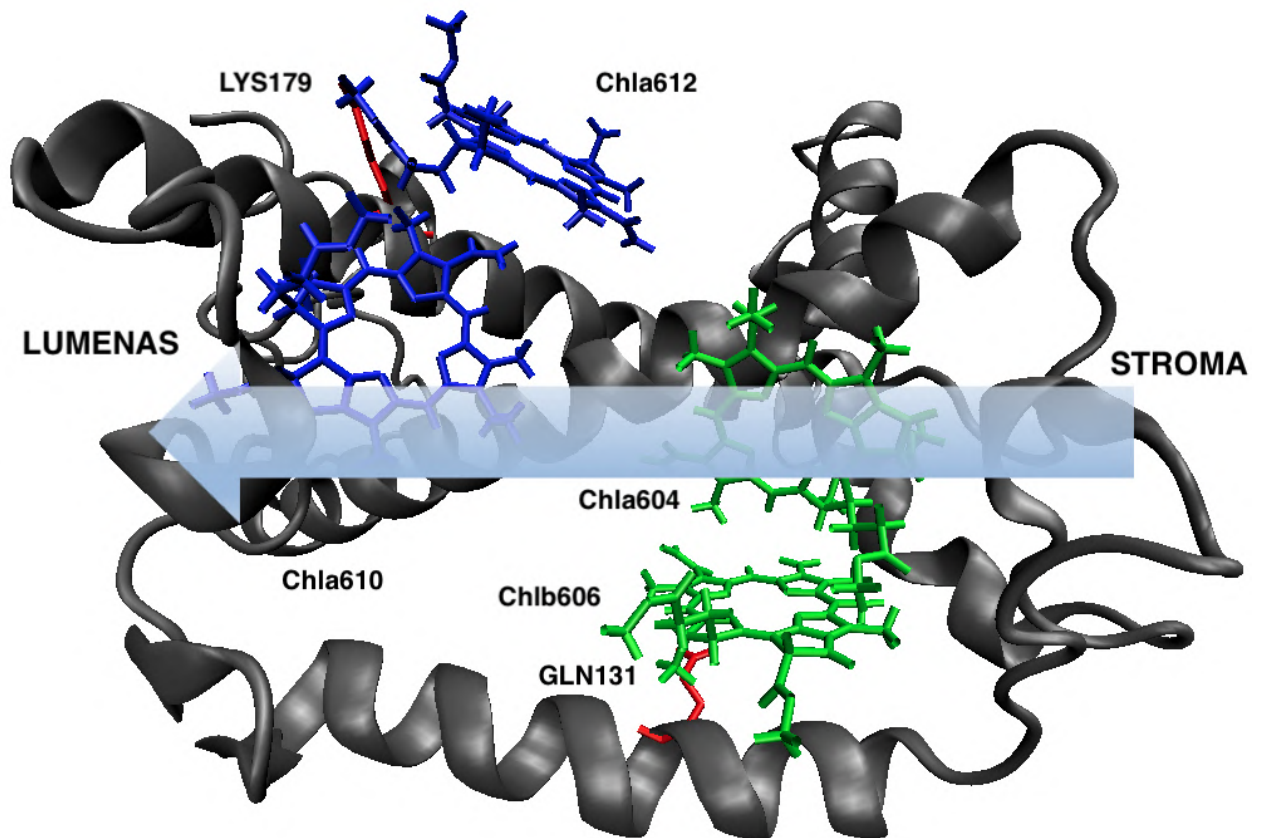
(0,1 eV) protonuojant tik HIS120 aminorūgštį (žr. Priedą). Panašus adityvus efektas buvo stebimas ir kitų aminorūgščių antrojo protonavimo atveju. Didžiausią įtaką Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 S<sub>5</sub> CT būsenai turėjo dvigubas aminorūgščių GLN131 ir GLN122 protonavimas. Šio proceso metu pirmosios CT būsenos energija nusileido daugiau nei 1 eV, pasiekdama žemutinę 1,8 eV ribą (žr. Priedą).

## 4 Rezultatų aptarimas

Rezultatai parodė, jog tolydinės solvatacijos modelis nėra pajėgus ženkliai sumažinti molekulinę Chl dimerų CT būsenų energijas. Chla610–Chla611 dimero CT būsenoms aplinkos dielektrinės konstantos pokyčiai neturėjo beveik jokios įtakos (žr. Priedą, 6–7 lent.). Tuo tarpu didinant dielektrinę konstantą daugeliu atvejų buvo stebimas Chla604–Chlb606 dimero CT būsenų energijos padidėjimas (5 lent.). Krūvio pernašos būsenų energijų sumažėjimas buvo stebimas tik išreikštai įtraukiant ir protonuojant Chl dimerams artimas aminorūgštis.

Skaičiuojamosios chemijos metodais paremtame tyrime [15] (žr. 1.1 skyrelį) buvo pasiūlytas modelis, kuriame terminio emiterio dimerų Chla610–Chla611 ir Chla610–Chla612 CT būsenų energijos gali būti sumažintos protonuojant artimas aminorūgščių poras. Straipsnyje gautas efektas ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1} \approx 0.25 \text{ eV}$  [15]) buvo gana tiksliai atkurtas Chla610–Chla612 dimerui naudojant šiame darbe pasiūlytą modelį. Tiriant artimų aminorūgščių protonavimo įtaką kitiems LHCII baltyme esantiems dimerams, pastebėta ir didesnių CT būsenų energijų pažemėjimų. Chla611–Chla612 dimero pirmajai CT būsenai didelę įtaką turėjo artimos aminorūgštys ASN183 ir LYS182, kurių grynas protonavimo efektas atitinkamai yra 0,32 ir 0,56 eV. Dar didesnis aplinkinių aminorūgščių HIS212 ir GLN197 protonavimo efektas pirmajai krūvio pernašos būsenai buvo rastas Chla613–Chla614 dimerui (0,61 ir 0,73 eV, atitinkamai). Vis dėlto, nė viena iš anksčiau paminėtų būsenų negalėtų būti atsakinga už minėtąją „raudonąją“ fluorescenciją. Tam yra dvi priežastys. Visų pirma, šių būsenų energijos yra per didelės. Žemiausios energijos būseną – Chla613–Chla614–GLN197<sup>+</sup> S<sub>3</sub> sužadinimas (2,24 eV) – yra dar 0,5 eV per didelė, kad atitiktų „raudonąją“ būseną. Antra, nė viena iš minėtųjų CT būsenų nenusileidžia žemiau nei Chl dimerams būdingi lokalūs sužadinimai Q<sub>y</sub>. Pastaruosius du kriterijus tenkina tik Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> S<sub>1</sub> sužadinimas (7 pav.). Šios būsenos šuolio S<sub>0</sub> lygmens energija yra šiek tiek didesnė, nei būdinga „raudonajai“ būsenai. Vis dėlto, remiantis aminorūgščių dvigubo protonavimo įtaka Chla604–Chlb606 dimerui (8 pav. ir Priedas), akivaizdu, jog šios būsenos energija gali dar labiau sumažėti. Svarbu paminėti, jog nė vieno iš tyrime analizuotų dimerų S<sub>1</sub> būseną neatitinka eksperimentais nustatytos 680 nm (1,82 eV) vertės, o Chla604–Chlb606 dimero atveju ji yra 0,3 eV didesnė (2 lentelė). Taip yra todėl, nes sužadintų būsenų energijos vakuume yra daug didesnės, nei LHCII baltymo aplinkoje. Paprastai yra laikoma, jog LHCII komplekso baltyminė aplinka ir bendras membranos protonavimas sumažina visų Chl struktūrų sužadintų būsenų energijas nuo vakuuminės reikšmės iki šios eksperimentuose stebimos vertės.

Dviejų aminorūgščių protonavimas taip pat paaiškina didelį „raudonojo“ fluorescencijos signalo išplatėjimą [15, 16], stebimą LHCII oligomerų ir kristalų fluorescencijos spektre. Kadangi iš esmės aminorūgščių protonavimo efektas yra adityvus, o protonuotos aminorūgštys gali ne tik sumažinti, bet ir padidinti CT būsenų energiją (Žr. 8 pav. ir Priedą), spektrų superpozicija su skirtingomis protonuotomis aminorūgštimis duotų platų Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros S<sub>1</sub> būsenos energijų pasiskirstymą. Visi pateikti argumentai nurodo, jog egzistuoja alternatyvus modelis paaiškinantis „raudonosios“ fluorescencijos būsenos prigimtį, negu buvo siūloma anksčiau minėtame tyrime [15]. Kadangi grynas aminorūgšties GLN131 protonavimo efektas pirmajai Chla604–Chlb606 dimero CT būsenai yra beveik keturis kartus didesnis nei LYS179 protonavimo



9 pav. LHCII baltymas iš tilakoido membranos vidinės pusės. Rodyklė nurodo protonų gradiento kryptį membranoje. Raudona spalva pažymėtos aminorūgštys GLN131 šalia Chla604–Chlb606 dimero ir LYS179 šalia Chla610–Chlb612 dimero.

efektas Chla610–Chla612 dimerui, siūloma Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> S<sub>1</sub> CT būsenos, charakterizuojamos „raudonąja“ fluorescencijos būseną, susidarymo vieta LHCII komplekse yra labiau tikėtina.

Egzistuoja ir tam tikrų netiesioginių argumentų, jog „raudonoji“ fluorescencijos būseną, charakterizuojama Chla604–Chlb606 dimero CT būsenomis yra labiau tikėtina, nei būseną kurioje dalyvauja Chla610–Chla612 dimeras. 9 paveiksle pavaizduotas LHCII baltymas iš membranos vidinės pusės. Yra žinoma, jog NPQ procesą inicijuoja trans-membraninis  $\Delta\text{pH}$  [8]. Taip pat žinoma, jog tilakoido stromoje vyksta vandens fotolizė [53], taigi ten susidaro protonų perteklius ir protonų gradientas yra nukreiptas lumeno kryptimi (9 pav., rodyklė). Matome, jog Chla604–Chlb606 dimeras yra LHCII baltymo pusėje, gerokai arčiau tilakoido stromos, palyginus su Chla610–Chla612 dimeru, kuris yra arčiau lumeno. Remiantis struktūriniais duomenimis, galima teigti, jog aplink Chla604–Chlb606 dimerą esančių aminorūgščių protonavimo tikimybė yra gerokai didesnė nei aminorūgščių esančių arti Chla610–Chla612 dimero. Šie argumentai patvirtina siūlomo modelio svarbą LHCII baltymo krūvio pernašos dinamikai.

## Išvados

1. Chlorofilo monomerų ir dimerų fitilo uodegos neturi reikšmingos įtakos jų sužadintų būsenų energijoms. Šias uodegas pašalinus vidutiniškai beveik per pusę sumažėja atomų skaičius sistemoje ir beveik 2 kartus sumažėja skaičiavimo kaštai.
2. Chl–Chl dimerus neišreikštai solvatuojant skirtingos dielektrinės skvarbos tirpikliuose, struktūrų CT būsenų energijos iš esmės nekinta.
3. Išreikštai įtraukiant ir protonuojant aplink Chl–Chl dimerus esančias aminorūgštis galima ženkliai sumažinti chlorofilo dimerų CT būsenų energijas.
4. Protonavus šalia Chl<sub>a</sub>604–Chl<sub>b</sub>606 dimero esančią GLN131 aminorūgštį, šio molekulinio komplekso pirmoji sužadinta būseną pasidaro tarpchlorofilinė krūvio pernašos būseną (Chl<sub>a</sub>604<sup>+</sup>–Chl<sub>b</sub>606<sup>–</sup>—GLN131<sup>+</sup>), kurios sužadinimo energija yra mažesnė už chlorofilo molekulių Q<sub>y</sub> šuolio energiją. Tikėtina, kad šis molekulinis kompleksas ir yra LHCI oligomeruose ir kristaluose stebimo fluorescencijos spektro „raudonojo“ signalo šaltinis.

## **Padėka**

Dėkoju savo darbo vadovui doc. dr. Jevgenij Chmeliov už pagalbą rengiant šį darbą bei atvertas plačias galimybes magistro studijų metu. Esu dėkingas doc. dr. Andriui Gelžiniui už bendradarbiavimą, naudingas išvalgas ir pasiūlymus. Dėkoju prof. dr. Juozui Šulskus už konsultacijas ir patarimus kvantinės chemijos srityje. Noriu padėkoti prof. habil. dr. Leonui Valkūnui už suteiktą galimybę dirbti jo vadovaujame projekte. Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris VU HPC Fizikos fakulteto dalyje.



## Literatūra

- [1] Y. Lu, Identification and Roles of Photosystem II Assembly, Stability, and Repair Factors in *Arabidopsis*, *Front. Plant Sci.*, V7, 1-27, (2016).
- [2] J. Gao, H. Wang, Q. Yuan, Y. Feng, Structure and Function of the Photosystem Supercomplexes, *Front. Plant Sci.*, 9, (2018).
- [3] A. V. Ruban, The mechanism of nonphotochemical quenching: the end of the ongoing debate, *Plant Physiol* 181:383–384, (2019).
- [4] S. Park, C. J. Steen, D. Lyska, A. L. Fischer, B. Endelman, M. Iwai, G. R. Fleming, Chlorophyll–carotenoid excitation energy transfer and charge transfer in *Nannochloropsis oceanica* for the regulation of photosynthesis, *PNAS*, 201819011, (2019).
- [5] J. Chmeliov, (2015), Excitation evolution and self-regulation ability of photosynthetic light harvesting systems, doctoral dissertation, Vilnius University.
- [6] P. Horton, A.V. Ruban, Regulation of photosystem II, *Photosynth. Res.* 34, 375–385, (1992).
- [7] P. Horton, A.V. Ruban, R.G. Walters, Regulation of light harvesting in green plants, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 47, 655–684, (1996).
- [8] A. V. Ruban, M. P. Johnson, C. D. P. Duffy, The photoprotective molecular switch in the photosystem II antenna, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.*, 1817, 167–181, (2012).
- [9] X. P. Li, O. Bjorkman, C. Shih, A. R. Grossman, M. Rosenquist, S. Jansson, K. K. Niyogi, A pigment-binding protein essential for regulation of photosynthetic light harvesting, *Nature*, 403, 391–395, (2000).
- [10] M. G. Müller, Singlet energy dissipation in the photosystem II lightharvesting complex does not involve energy transfer to carotenoids, *ChemPhysChem*, 11, 1289–1296, (2010).
- [11] N. E. Holt, Carotenoid cation formation and the regulation of photosynthetic light harvesting, *Science*, 307, 433–436, (2005).
- [12] A. V. Ruban, R. Berera, C. Iliaia, I. H. M. van Stokkum, J. T. M. Kennis, A. A. Pascal, H. van Amerongen, B. Robert, P. Horton, R. van Grondelle, Identification of a mechanism of photoprotective energy dissipation in higher plants, *Nature*, 450:575–578, (2007).
- [13] H. A. Frank, A. Cua, V. Chynwat, A. Young, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, Photophysics of the carotenoids associated with the xanthophyll cycle in photosynthesis, *Photosynth Res*, 41:389–395, (1994).
- [14] Y. Miloslavina, A. Wehner, P. H. Lambrev, E. Wientjes, M. Reus, G. Garab, R. Croce, A. R. Holzwarth, Far-red fluorescence: a direct spectroscopic marker for LHCII oligomer formation in non-photochemical quenching, *FEBS Lett.* 582(25-26), 3625–3631, (2008).

- [15] E. E. Ostroumov, J. P. Götze, M. Reus, P. H. Lambrev, A. R. Holzwarth, Characterization of fluorescent chlorophyll charge transfer states as intermediates in the excited state quenching of light-harvesting complex II, *Photosynth Res*, 144(2), 171-193, (2020).
- [16] J. Chmeliov, A. Gelzinis, E. Songaila, R. Augulis, C. D. P. Duffy, A. V. Ruban, L. Valkunas, The nature of self-regulation in photosynthetic light-harvesting antenna., *Nat. Plants*, 2(5), 16045, (2016).
- [17] A. Gelžinis, J. Chmeliov, A. V. Ruban, L. Valkunas, Can red-emitting state be responsible for fluorescence quenching in LHCII aggregates?, *Photosynth Res*, 135(1-3), (2017), 275–284.
- [18] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, W. Chang, Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 angstrom resolution, *Nature* 428:287–292, (2004).
- [19] A. Szabo, N. S. Ostlund, „Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory“, Dover Publications, (1996).
- [20] B. Nagy, F. Jensen, Basis Sets in Quantum Chemistry, *Rev. Comput. Chem.*, 93–149, (2017).
- [21] Z. Wei, N. Ning, L. Zhang, M. Tian, J. Mi, Density Functional Theory of Polymer Structure and Conformations, *Polymers*, 8(4), 121, 1-14, (2016).
- [22] S. C. Qi, J. Hayashi, L. Zhang, Recent application of calculations of metal complexes based on density functional theory, *RSC Advances*, 6(81), 77375–77395, (2016).
- [23] S. Mohr, M. Eixarch, M. Amsler, M. J. Mantsinen, L. Genovese, Linear scaling DFT calculations for large tungsten systems using an optimized local basis, *Nucl. Mater. Energy*, 15, 64–70, (2018).
- [24] R. M. Martin, *Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [25] C. A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory. Concepts and Applications*, Oxford University Press, (2012).
- [26] K. Tamoliūnas, *Aplinkos poveikis molekulinėms krūvio pernašos būsenoms, mokslo tiriamasis darbas III/III*, Vilniaus Universitetas, (2022).
- [27] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, 389(20), 457–484, (1927).
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136(3B), B864–B871, (1964).
- [29] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140(4A), A1133–A1138, (1965).

- [30] Y. Wang, J. P. Perdew, Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling, *Phys. Rev. B*, 44(24), 13298–13307, (1991).
- [31] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, 38(6), 3098–3100, (1988).
- [32] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37(2), 785–789, (1988).
- [33] J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules, *J. Chem. Theory Comput.*, 4(2), 297–306, (2008).
- [34] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, Time-Dependent Density Functional Theory, *A Primer in Density Functional Theory*, 144–184, (2003).
- [35] D. P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods Volume 1 (Part I)*, World Scientific Publishing, 155–192, (1995).
- [36] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, 393(1-3), 51–57, (2004).
- [37] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *Chem. Phys.*, 120(18), 8425–8433, (2004).
- [38] T. Tsuneda, T. Suzumura, K. Hirao, A new one-parameter progressive Colle–Salvetti-type correlation functional, *Chem. Phys.*, 110(22), 10664–10678, (1999).
- [39] K. Tamoliūnas, *Fotosintetinių pigmentų tarpusavio sąveikos modeliavimas kvantinės chemijos metodais, mokslo tiriamasis darbas II/III*, Vilniaus Universitetas, (2021).
- [40] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum Mechanical Continuum Solvation Models, *Chem. Rev.*, 105(8), 2999–3094, (2005).
- [41] G. Miclotte, K. Martens, J. Fostier, Computational assessment of the feasibility of protonation-based protein sequencing, *PLOS ONE*, 15(9), e0238625, (2020).
- [42] J. R. Cabrero-Antonino, R. Adam, V. Papa, M. Beller, Homogeneous and heterogeneous catalytic reduction of amides and related compounds using molecular hydrogen, *Nat. Commun.*, 11(1), (2020).
- [43] S. Mahesh, K. C. Tang, M. Raj, Amide Bond Activation of Biological Molecules, *Molecules*, 23(10), 2615, (2018).
- [44] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.*, 90(2), 1007–1023, (1989).

- [45] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, T. E. Ferrin, UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis, *J Comput. Chem.*, 25(13), 1605-12, (2004).
- [46] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016).
- [47] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graph.*, 14, 33-38, (1996).
- [48] <https://github.com/giacomomarchioro/PyEnergyDiagrams>
- [49] D. Sundholm, Comparison of the electronic excitation spectra of chlorophyll a and pheophytin a calculated at density functional theory level. *Chem. Phys. Lett.*, 317(6), 545–552, (2000).
- [50] A. B. J. Parusel, S. Grimme, A Theoretical Study of the Excited States of Chlorophyll a and Pheophytin a, *J. Phys. Chem. B*, 104(22), 5395–5398, (2000).
- [51] K. Tamoliūnas, Modelling of the interaction of the photosynthetic pigments via quantum chemistry methods, research project I/III, Vilnius University, (2021).
- [52] K. F. Fox, C. Ünlü, V. Balevičius, B. N. Ramdour, C. Kern, X. Pan, C. D. P. Duffy, A possible molecular basis for photoprotection in the minor antenna proteins of plants, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, 1859(7), 471–481, (2018).
- [53] F. B. Lopez, G. F. Barclay, *Plant Anatomy and Physiology*, *Pharmacogn. Mag.*, 45–60, (2017).

# Priedas

## PCM

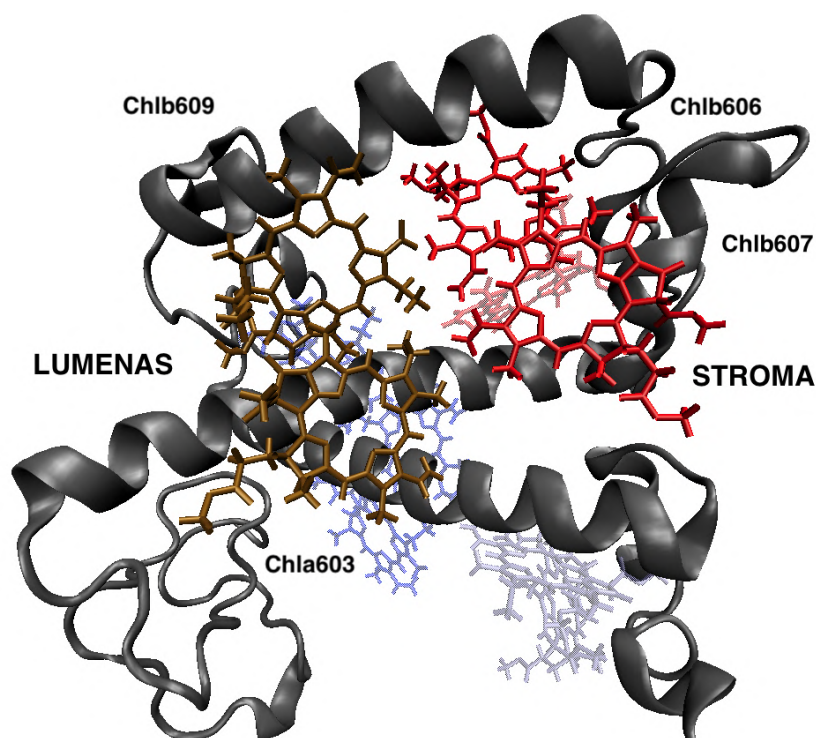
6 lentelė. Pirmų 8 Chla610–Chla611 dimero sužadintų būsenų energijos skirtingos dielektrinės skvarbos terpėse. Naudoti tirpikliai – kriptonas ( $\epsilon = 1,51$ ), ksenonas ( $\epsilon = 1,71$ ), heptanas ( $\epsilon = 1,91$ ), 1-heksenas ( $\epsilon = 2,07$ ), benzenas ( $\epsilon = 2,27$ ) ir o-ksilenas ( $\epsilon = 2,54$ ).

	Dielektrinė skvarba						Vakuumas
	1,51	1,71	1,91	2,07	2,27	2,54	
S <sub>1</sub>	2,11	2,10	2,10	2,10	2,09	2,09	2,14
S <sub>2</sub>	2,12	2,12	2,11	2,11	2,10	2,10	2,15
S <sub>3</sub>	2,52	2,52	2,52	2,52	2,51	2,51	2,53
S <sub>4</sub>	2,54	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,55
S <sub>5</sub>	3,36	3,34	3,31	3,32	3,29	3,29	3,44
S <sub>6</sub>	3,37	3,35	3,33	3,33	3,30	3,30	3,45
S <sub>7</sub>	3,58	3,59	3,58	3,58	3,56	3,56	3,56*
S <sub>8</sub>	3,60	3,59	3,59	3,59	3,57	3,57	3,64

7 lentelė. Pirmų 8 Chla610–Chla611 dimero sužadintų būsenų energijos skirtingos dielektrinės skvarbos terpėse. Naudoti tirpikliai – o-ksilenas ( $\epsilon = 2,54$ ), chloroformas ( $\epsilon = 4,71$ ), 1-dekanolis ( $\epsilon = 7,53$ ) ir n-oktanolis ( $\epsilon = 9,86$ ).

	Dielektrinė skvarba				Vakuumas
	2,54	4,71	7,53	9,86	
S <sub>1</sub>	2,09	2,10	2,10	2,10	2,14
S <sub>2</sub>	2,10	2,11	2,11	2,11	2,15
S <sub>3</sub>	2,51	2,51	2,51	2,51	2,53
S <sub>4</sub>	2,53	2,53	2,52	2,52	2,55
S <sub>5</sub>	3,29	3,30	3,31	3,31	3,44
S <sub>6</sub>	3,30	3,32	3,32	3,32	3,45
S <sub>7</sub>	3,56	3,56	3,55	3,55	3,56*
S <sub>8</sub>	3,57	3,56	3,56	3,56	3,64

## LHCII chlorofilo dimerų spektrai



10 pav. LHCII baltymo struktūra (pilka) kartu su Chla603–Chlb609 (raudona) ir Chlb606–Chlb607 (ruda) dimerais. Kitoje baltymo pusėje pažymėti pagrindiniai Chl dimerai tyrinėjami šiame darbe (žr. 1.1 skyrelį, 1 pav.).

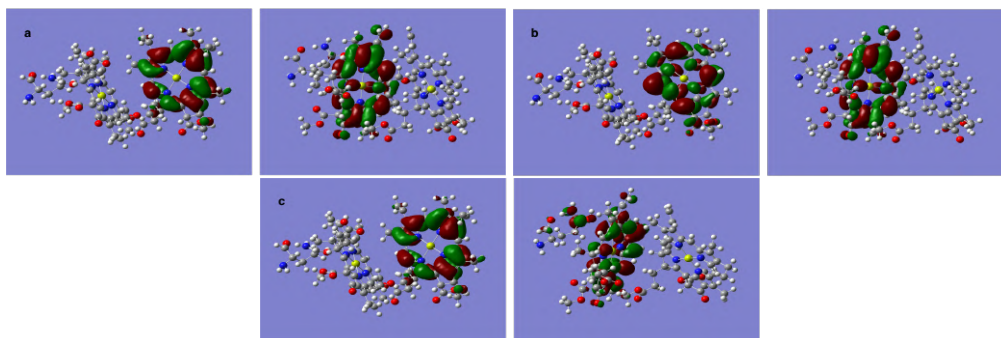
8 lentelė. Visų LHCII esančių artimų ir stipriai sąveikaujančių Chl dimerų pirmų 8 sužadintų būsenų šuolio iš pagrindinės būsenos energijos (eV). \* pažymėtos krūvio pernašos būsenos.

	Chla610 Chla611	Chla610 Chla612	Chla611 Chla612	Chla613 Chla614	Chla604 Chlb606	Chla603 Chlb609	Chlb606 Chlb607
S <sub>1</sub>	2,14	2,13	2,10	2,11	2,13	2,14	2,24
S <sub>2</sub>	2,15	2,14	2,15	2,13	2,23	2,25	2,26
S <sub>3</sub>	2,53	2,53	2,50	2,50	2,54	2,54	2,57
S <sub>4</sub>	2,55	2,53	2,54	2,54	2,58	2,60	2,61
S <sub>5</sub>	3,44	3,36*	2,83*	2,93*	2,82*	2,98*	3,10
S <sub>6</sub>	3,45	3,39*	3,19*	3,23*	3,19*	3,25	3,25
S <sub>7</sub>	3,56*	3,42	3,32	3,27	3,27	3,31*	3,25
S <sub>8</sub>	3,64	3,44	3,36	3,39	3,29*	3,43	3,34

## Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros S<sub>1</sub>, S<sub>4</sub> ir S<sub>5</sub> CT būsenų charakteristikos

9 lentelė. Pirmų šešių Chla604–Chlb606 dimero struktūros (D) sužadintų būsenų šuolio iš pagrindinės būsenos (TDM) ir statiniai dipoliniai momentai (SDM). D–GLN<sup>0</sup> žymi Chla604–Chlb606 dimero struktūrą su neutralia, o D–GLN<sup>+</sup> – protonuota GLN131 aminorūgštimi.

	D		D–GLN <sup>0</sup>		D–GLN <sup>+</sup>	
	TDM	SDM	TDM	SDM	TDM	SDM
S <sub>0</sub>	-	13,1	-	13,6	-	41,2
S <sub>1</sub>	4,36	12,6	4,31	13,0	0,34	21,6
S <sub>2</sub>	4,52	12,8	4,62	13,3	4,09	40,2
S <sub>3</sub>	1,49	12,6	1,49	12,6	5,16	40,4
S <sub>4</sub>	1,12	12,4	1,09	13,4	0,26	22,0
S <sub>5</sub>	0,29	30,3	0,30	31,8	0,09	23,9
S <sub>6</sub>	0,23	11,1	0,25	30,3	1,38	40,7



11 pav. Svarbiausi orbitalių indėliai į Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros S<sub>1</sub>(a), S<sub>4</sub>(b) ir S<sub>5</sub>(c) sužadinimus. Sužadinimas pavaizduotas iš kairės į dešinę.

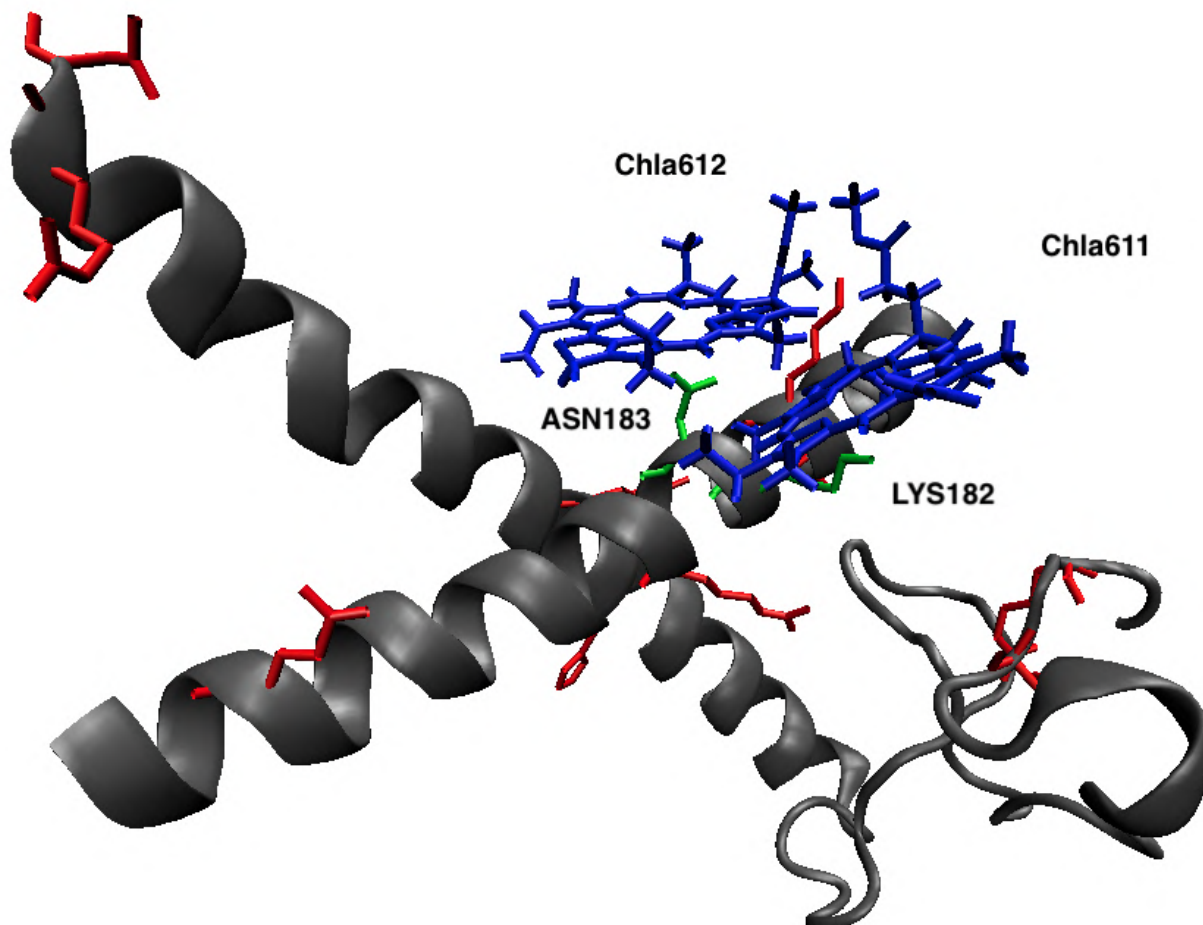
10 lentelė. Atskirų Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> struktūros fragmentų Mulliken'o krūvių suma.

	GS	S <sub>1</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
Chla604	0.05	0.98	0.98	0.97
Chlb606	-0.01	-0.93	-0.93	-0.85
GLN131 <sup>+</sup>	0.96	0.95	0.95	0.88

## Chl–Chl–AA(AA<sup>+</sup>) spektrai

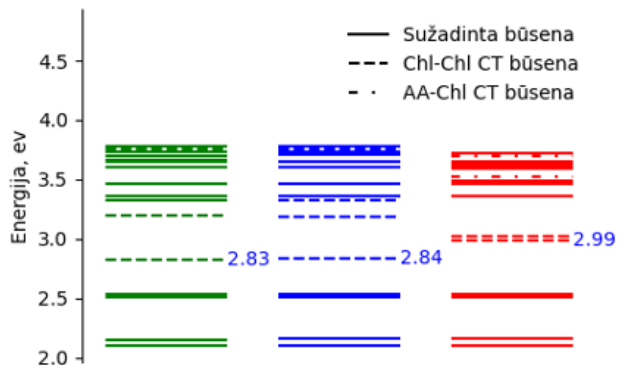
### Chla611–Chla612

Sužadintų būsenų spektrai suskaičiuoti kartu su 10 arti esančių aminorūgščių. Žalia spalva žymi Chla611–Chla612 sužadintų būsenų energijas be AR, mėlyna spalva vaizduoja Chla611–Chla612-X spektrą, o raudona spalva - Chla611–Chla612-X<sup>+</sup> trimero spektrą (čia X žymi aminorūgštį spektro antraštelėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.

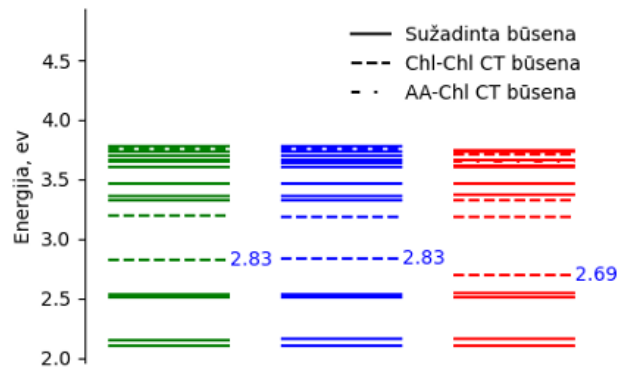


12 pav. LHCII baltymo fragmentas (pilka) ir Chla611–Chla612 dimeras (mėlyna). Žalia spalva pažymėtos LYS182 ir ASN183 aminorūgštys, kurių protonavimas turėjo didžiausią efektą Chla611–Chla612 dimero CT būsenoms (žr. 3.4 skyrelį). Raudona spalva pažymėtos kitos aminorūgštys, kurių protonavimo efektai buvo skaičiuojami šiame darbe.

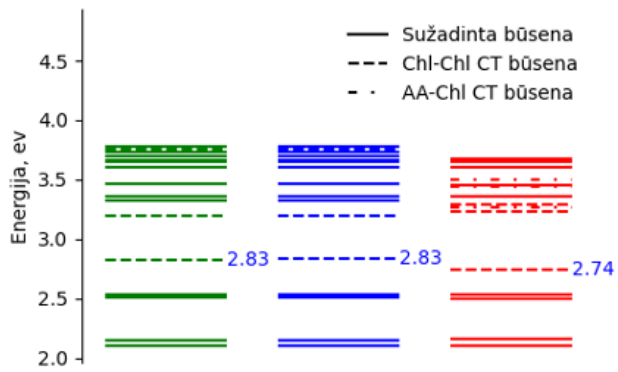




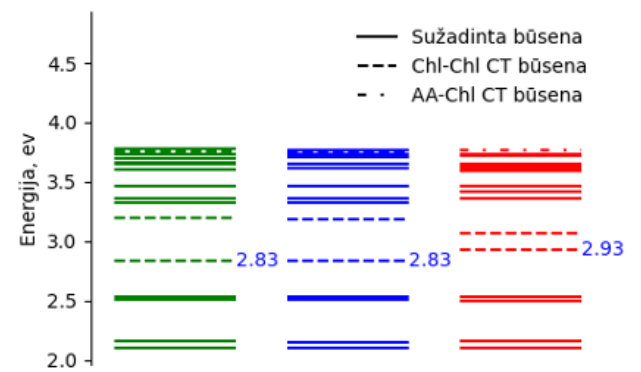
(a) ARG21



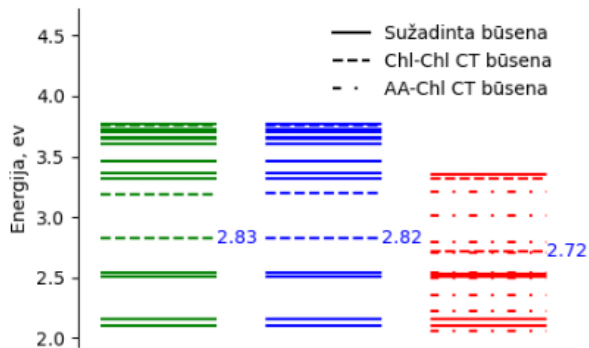
(b) ARG70



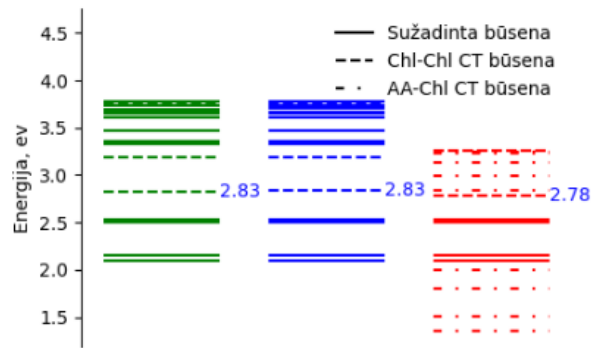
(c) ARG87



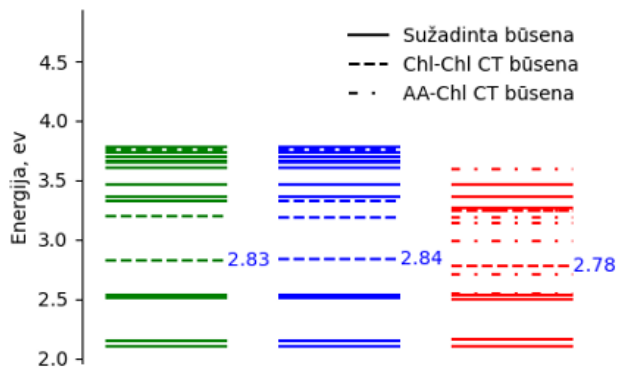
(d) ARG185



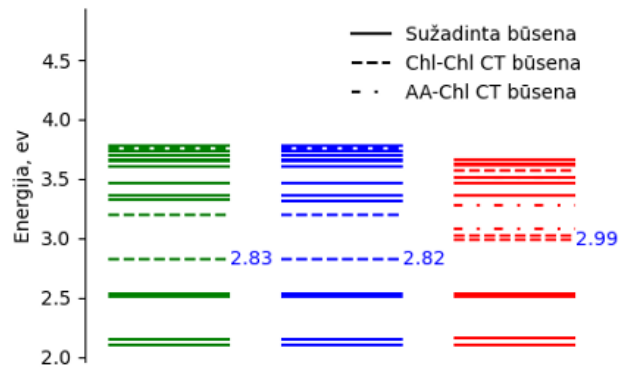
(e) ASN88



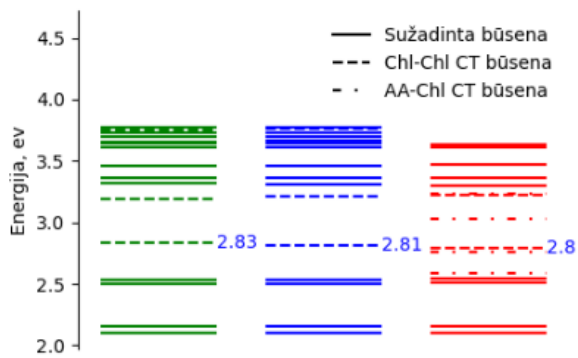
(f) GLN197



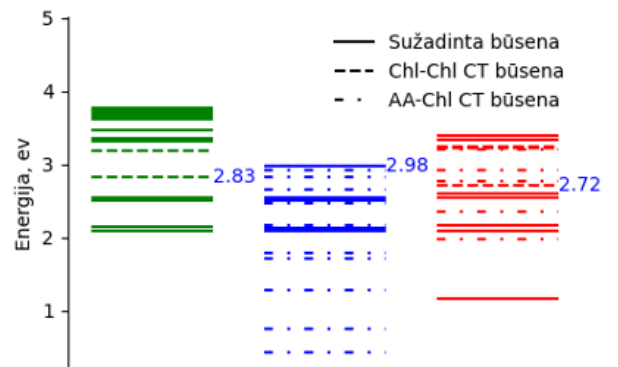
(g) HIS68



(h) LYS23



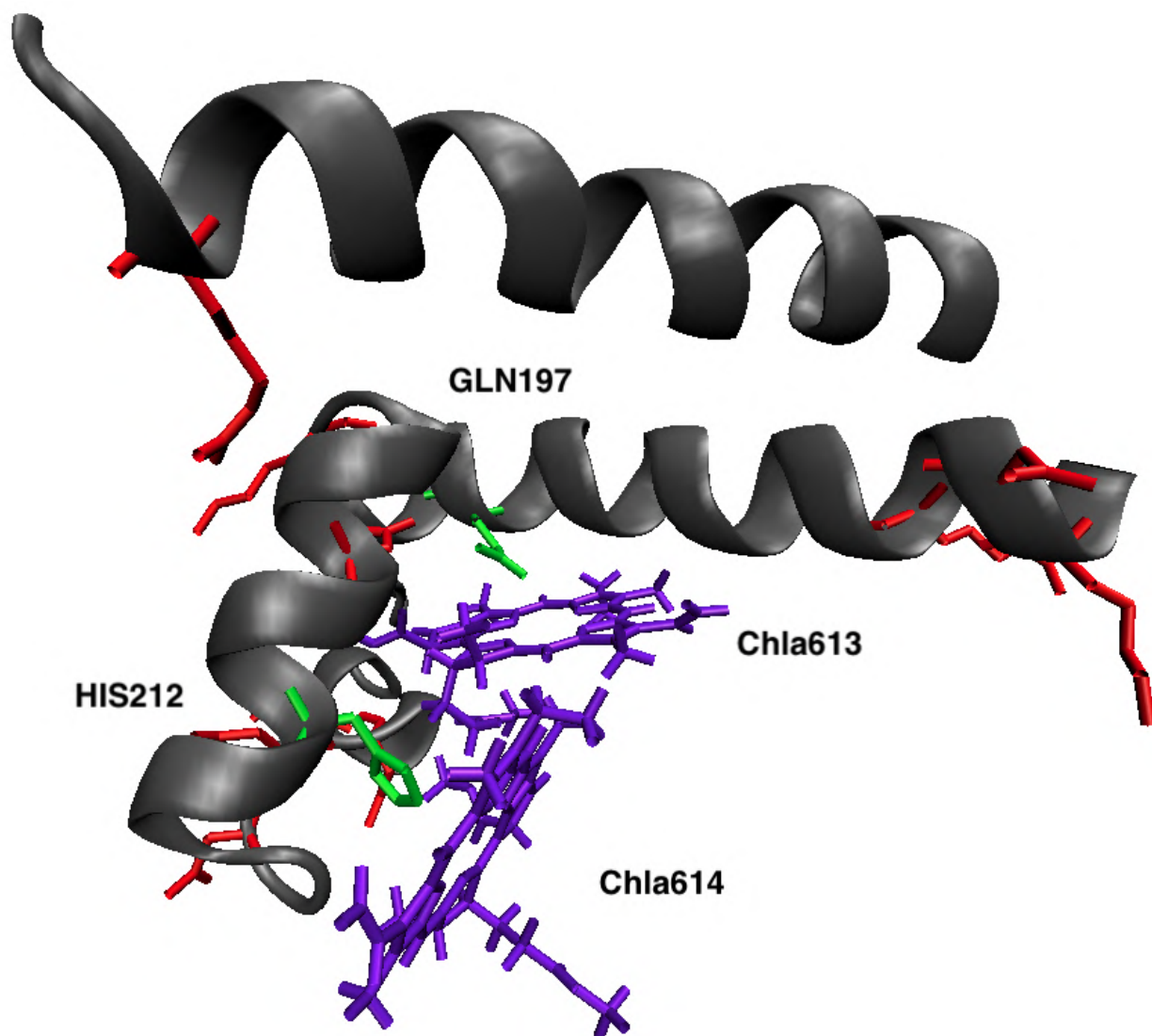
(i) LYS177



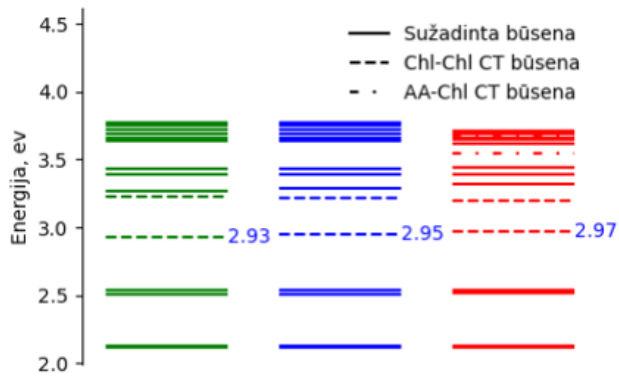
(j) LYS179

### Chla613–Chla614

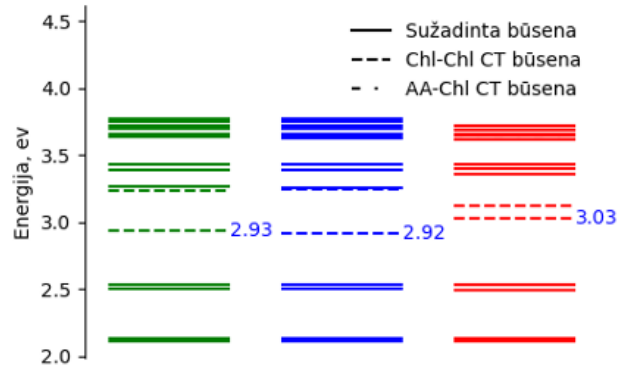
Čia parodyti Chla613–Chla614 sužadintų būsenų spektrai suskaičiuoti kartu su 11 arti esančių aminorūgščių. Žalia spalva žymi Chla613–Chla614 sužadintų būsenų energijas be AR, mėlyna spalva vaizduoja Chla613–Chla614-X spektrą, o raudona spalva - Chla613–Chla614-X<sup>+</sup> trimero spektrą (čia X žymi aminorūgštį spektro antraštėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintimų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.



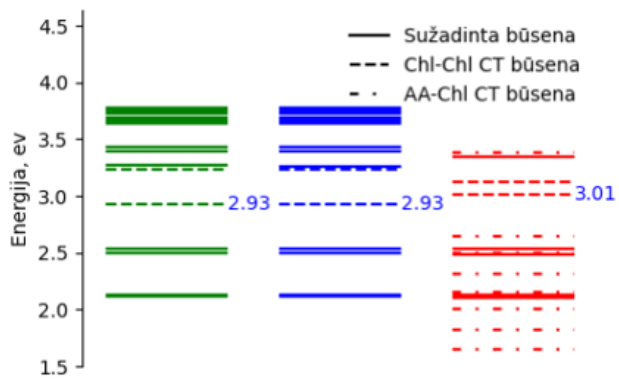
13 pav. LHCII baltymo fragmentas (pilka) ir Chla613–Chla614 dimeras (violetinė). Žalia spalva pažymėtos GLN197 ir HIS212 aminorūgštys, kurių protonavimas turėjo didžiausią efektą Chla613–Chla614 dimero CT būsenoms (žr. 3.4 skyrelį). Raudona spalva pažymėtos kitos aminorūgštys, kurių protonavimo efektai buvo skaičiuojami šiame darbe.



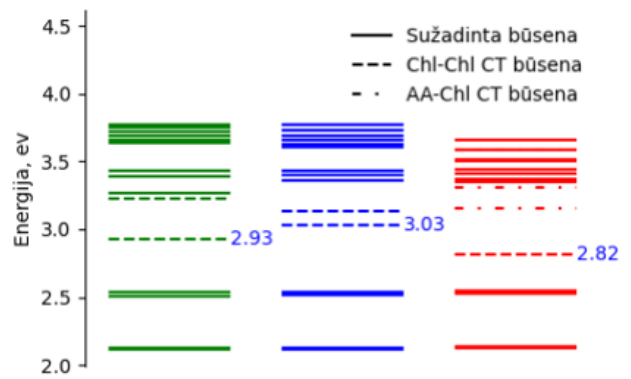
(a) ARG87



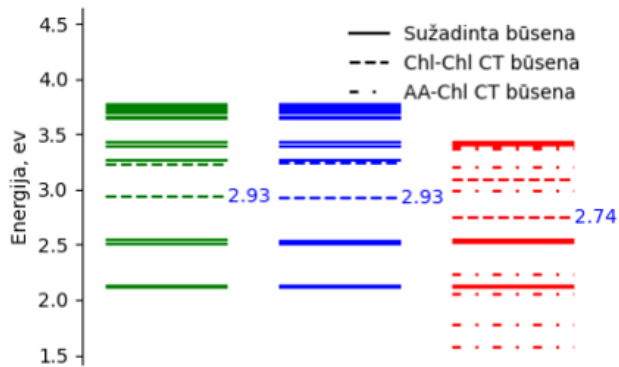
(b) ARG185



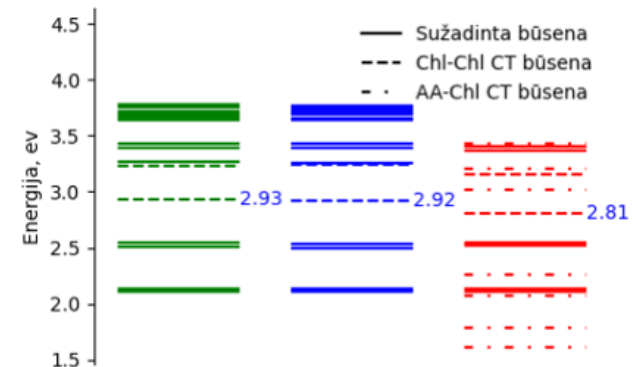
(c) ASN183



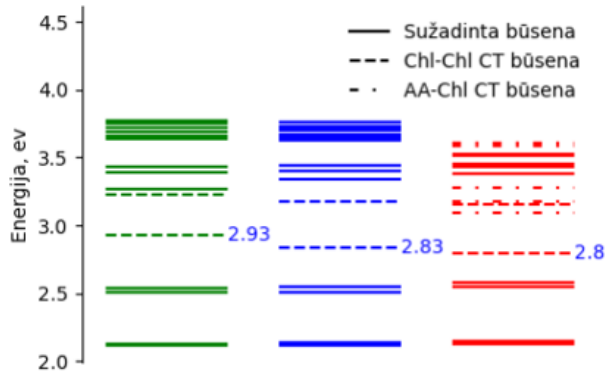
(d) ASN208



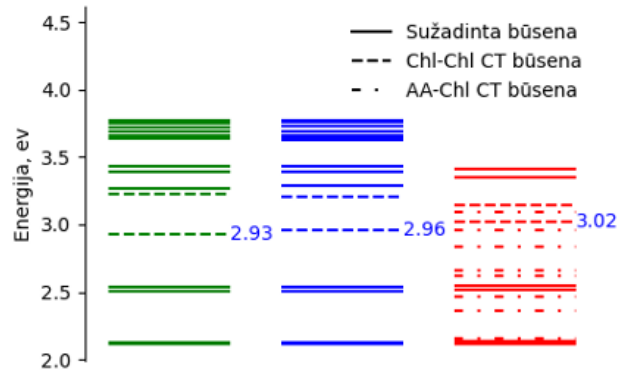
(e) ASN218



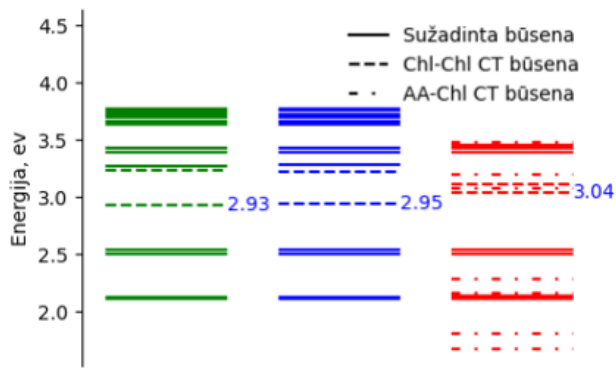
(f) ASN219



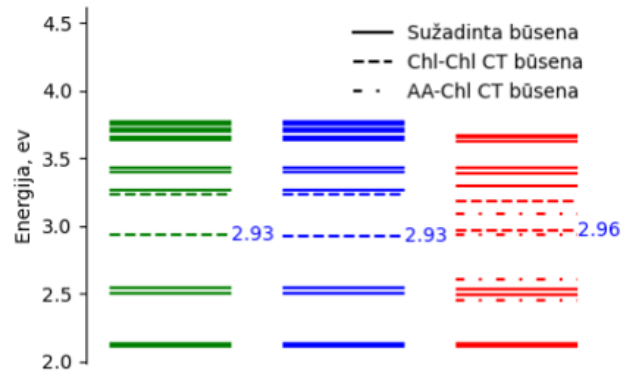
(g) ASN220



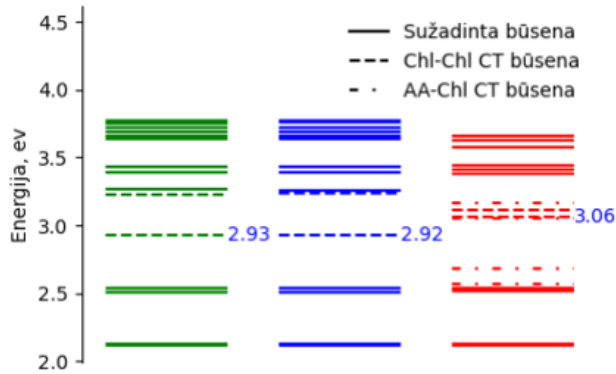
(h) ASN223



(i) ASN227



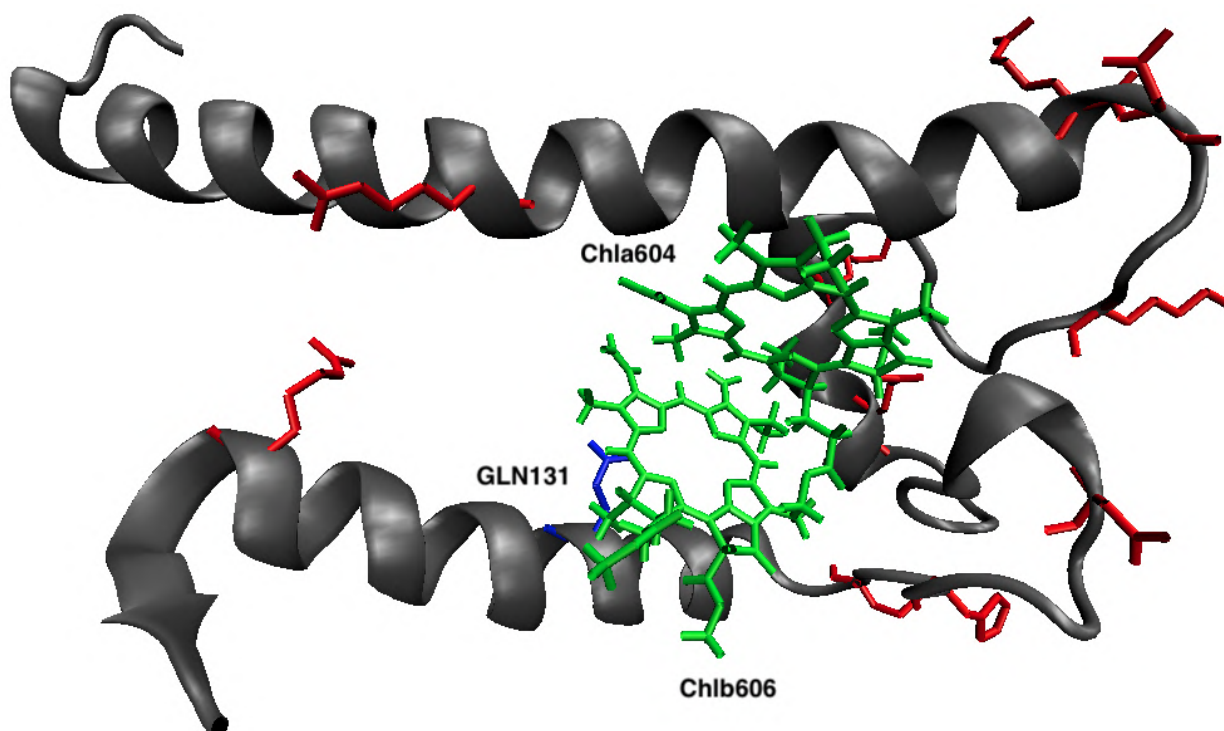
(j) LYS182



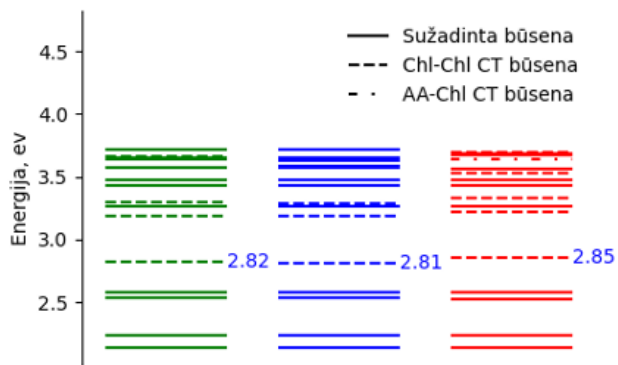
(k) LYS203

## Chla604–Chlb606

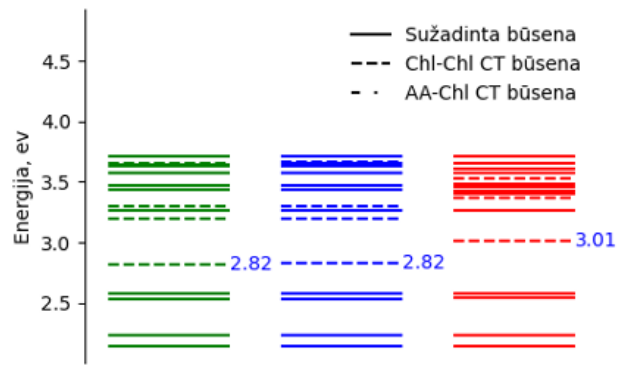
Čia parodyti Chla604–Chlb606 sužadintų būsenų spektrai suskaičiuoti kartu su 10 arti esančių amino rūgščių. Žalia spalva žymi Chla604–Chlb606 sužadintų būsenų energijas be AR, mėlyna spalva vaizduoja Chla604–Chlb606-X spektrą, o raudona spalva - Chla604–Chlb606-X<sup>+</sup> trimero spektrą (čia X žymi aminorūgštį spektro antraštėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadintųjų energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.



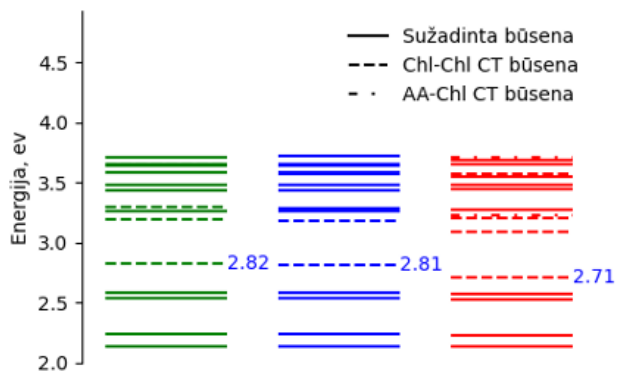
14 pav. LHCII baltymo fragmentas (pilka) ir Chla604–Chlb606 dimeras (žalia). Mėlyna spalva pažymėta GLN131 aminorūgštis, kurios protonavimas turėjo didžiausią efektą Chla604–Chlb606 dimero CT būsenoms (žr. 3.4 skyrelį). Raudona spalva pažymėtos kitos aminorūgštys, kurių protonavimo efektai buvo skaičiuojami šiame darbe.



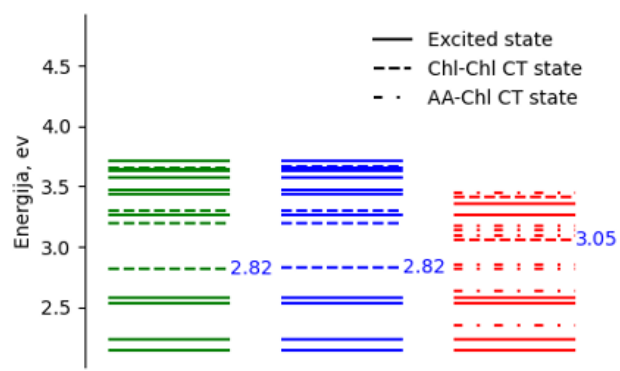
(a) ARG70



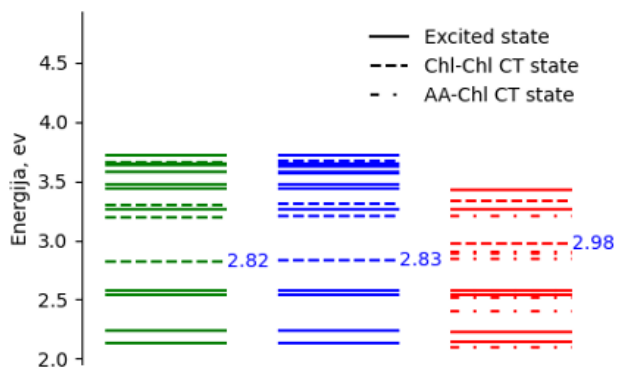
(b) ARG87



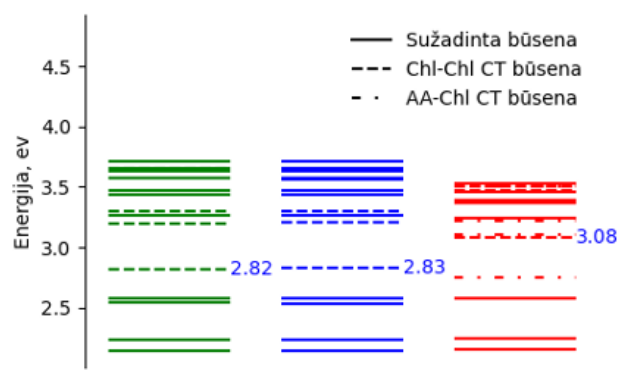
(c) ARG142



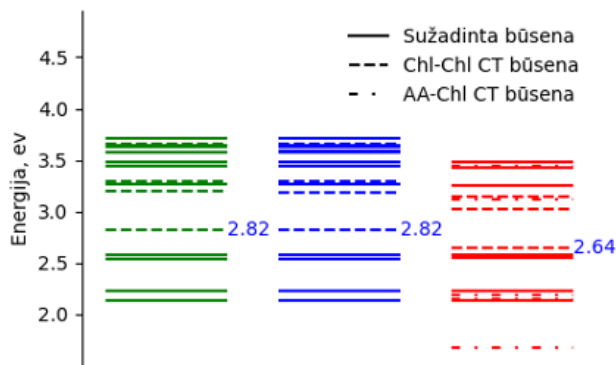
(d) ASN88



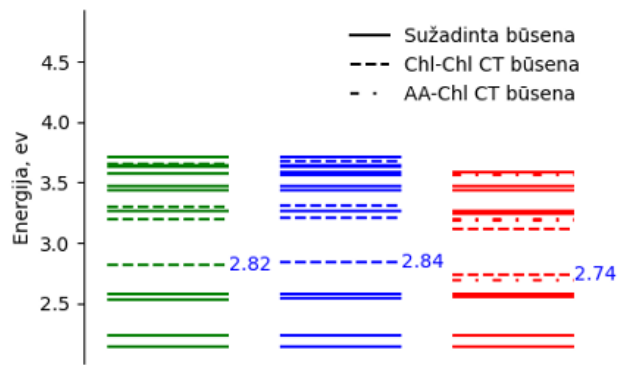
(e) ASN115



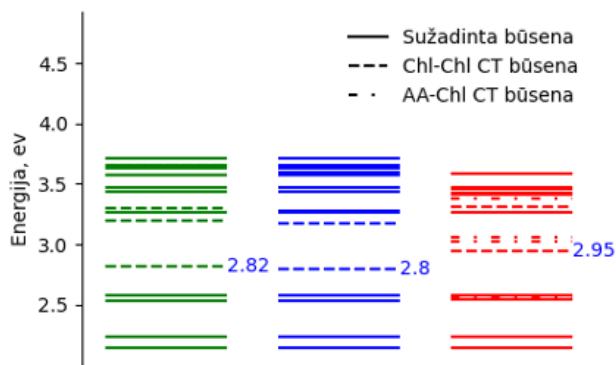
(f) GLN103



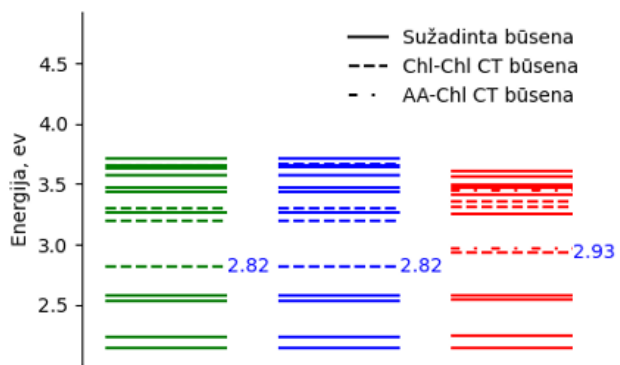
(g) GLN122



(h) HIS120



(i) LYS91

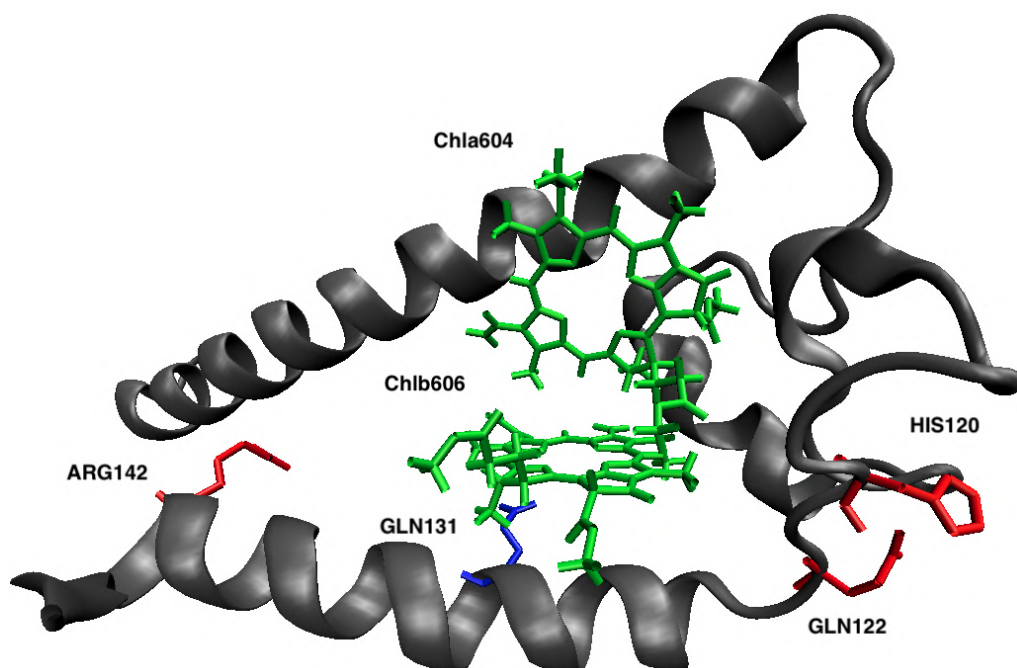


(j) LYS99

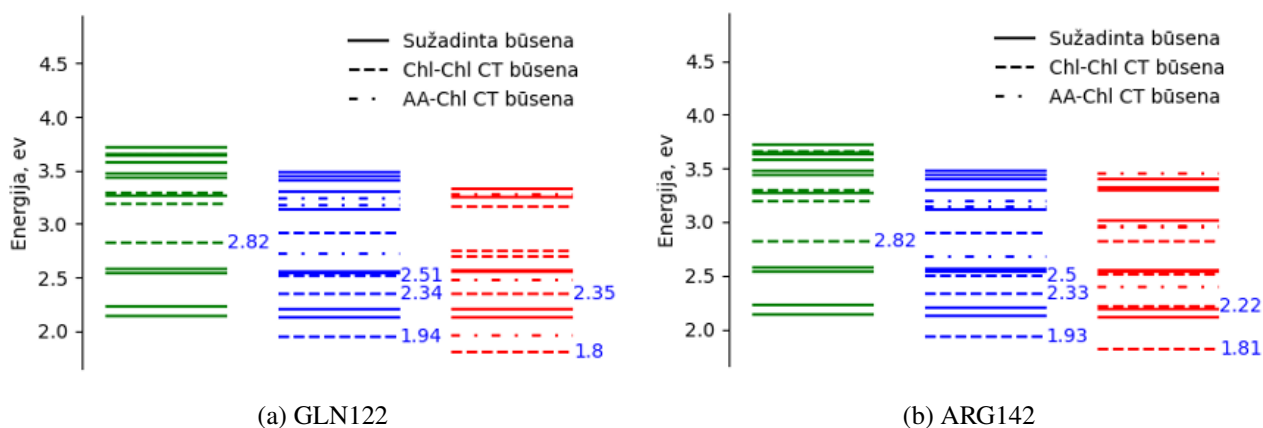


## Chl–Chl–AA<sup>+</sup>–AA(AA<sup>+</sup>) spektrai

Čia parodyti Chla604–Chlb606 sužadintų būsenų spektrai suskaičiuoti kartu su 2 arti esančių amino rūgščių poromis (GLN131–GLN122 ir GLN131–ARG142). Žalia spalva žymi Chla604–Chlb606 sužadintų būsenų energijas be AR, mėlyna spalva vaizduoja Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup>–Y spektrą, o raudona spalva - Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup>–Y<sup>+</sup> struktūros spektrą (čia Y žymi aminorūgštį spektro antraštėje). Skaičiai šalia spektro linijų nurodo sužadinių energijas. AA-Chl CT būseną nurodo krūvio pernašos būseną tarp aminorūgšties ir Chl molekulių.



15 pav. LHCII baltymo fragmentas (pilka) ir Chla604–Chlb606 dimeras (žalia). Mėlyna spalva pažymėta GLN131 aminorūgštis, kurios protonavimas turėjo didžiausią efektą Chla604–Chlb606 dimero CT būsenoms (žr. 3.4 skyrelį). Raudona spalva pažymėtos kitos aminorūgštys, kurių dvigubo protonavimo efektai buvo skaičiuojami šiame darbe.



# Modelling of charge transfer states in photosynthetic light-harvesting complexes

Kazimieras Tamoliūnas

## Summary

The Photosystem II (PSII) is one of the main protein supercomplexes participating in photosynthetic processes. It constitutes the light-harvesting complex II (LHCII), which is known not only as a very efficient light collector but also as one of the main pieces in plants' defensive apparatus. Specifically, LHCII is known to take part in the process called non-photochemical quenching (NPQ) which manifests itself by reducing a lifetime of fluorescing spectral components. It is well known that charge transfer (CT) states play big role either as intermediates or simply as markers of the quenching process. One of the marks, which certainly signals the quenching processes is a know red-wing (maximum  $\sim 700$ - $710$  nm) in the fluorescence spectrum, rising alongside the main 680 nm peak. Concensus between the different mechanisms of NPQ is not seen in the literature. Some argue, that the 'red state' is just the mark, which signals the NPQ, while the quenching states are different in nature, while others say, that the red-shoulder in the fluorescence spectrum also corresponds to some quenching intermediate.

The present computational study was conducted in order to investigate the effects of the LHCII protein environment on the CT states of close-lying and strongly interacting chlorophyll (Chl) dimers. The effects of the environment were taken into account by implicit solvation of the Chl dimers in the dielectric medium via the PCM method. To a higher order, the environmental effects were considered by explicit introduction and protonation of amino acids in the vicinity of the Chl dimers. Excited state energies and multiple other physical parameters, such as static and transition from the ground state dipole moments, were probed at TDDFT/CAM-B3LYP/cc-pVDZ level of theory.

It was found that implicit solvation of the Chl dimers did not affect their CT state energies greatly, nor did it considerably change the distribution of energy levels. The effect on the CT state energies of chlorophyll dimers was only observed upon explicit introduction and protonation of the amino acid structures. In particular, the inclusion and protonation of GLN131 amino acid was found to reduce the first CT state of the Chla604–Chlb606 dimer by  $\sim 0.9$  eV. Even more, the first excited state of Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> structure is also the first CT state. Thus, it is highly probable that the S<sub>1</sub> state of the Chla604–Chlb606–GLN131<sup>+</sup> structure could correspond to the 'red' fluorescence, which was observed in the fluorescence experiments of LHCII oligomers and crystals. Additional data on the effects of protonation of 2 distinct amino acids explains a wide band visible in the red region of the fluorescence spectra of LHCII oligomers and crystals. Other indirect structural data also suggests that 'red' fluorescent states have a higher probability to form close to Chla604–Chlb606 dimer as it is in the vicinity of the stromal boundary of the LHCII complex.