

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
TEORINĖS FIZIKOS KATEDRA

Eglė Bašinskaitė

**KONFORMACINIŲ FLUKTUACIJŲ FOTOSINTETINIAME KOMPLEKSE LH2
CHARAKTERIZAVIMAS TEORINĖS SPEKTROKOPIJOS METODAIS**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentė

Eglė Bašinskaitė

Darbo vadovas

prof. Darius Abramavičius

Recenzentas

dr. Ramūnas Augulis

Katedros vedėjas

prof. Leonas Valkūnas

Vilnius 2016

Turinys

Ivadas	2
1 Šviesos surinkimo kompleksas II	4
1.1 Struktūra.....	4
1.2 Bakteriochlorofilų žiedai	6
1.3 Sužadiniai šviesos surinkimo komplekse II	6
2 Šviesos surinkimo komplekso II sužadinių tyrimas	8
2.1 Molekulinė dinamika	8
2.1.1 Atominių jėgų lauko modelis	8
2.1.2 Molekulinės dinamikos algoritmai	9
2.2 Frenkelio eksitonų modelis	11
2.3 Metodai hamiltoniano matricos elementams skaičiuoti	12
2.3.1 Bakteriochlorofilų šuolių energijos.....	12
2.3.2 Rezonansinė sąveika	13
2.3.3 Elektrostatinio potencialo panaudojimas atomų daliniams krūviams rasti (TrE-sp metodas).....	16
2.4 Eksitoninė bazė	17
2.5 Sugerties spektras ir eksitoninių būsenų sandara	18
3 Rezultatai ir jų aptarimas	19
3.1 Molekulinės dinamikos duomenys ir atlikti skaičiavimai	19
3.2 Šuolių energijos poslinkių sudedamosios dalys	19
3.2.1 Bakteriochlorofilų žiedų daroma įtaka šuolių energijų poslinkiams	20
3.2.2 Aminorūgščių, karotenoidų ir tirpiklio daroma įtaka šuolių energijų poslinkiams	20
3.2.3 Bakteriochlorofilų uodegų įtaka šuolių energijų poslinkiams	23
3.3 Žiedų bakteriochlorofilų šuolių energijų standartiniai nuokrypiai	24
3.4 Vandenilinių ryšių įtaka	28
3.5 Aplinkos ekranavimo efektai	32
Išvados	38
Literatūros sąrašas	39
Santrauka	42

Įvadas

Fotosintezė — tai fotocheminių ir biologinių procesų visuma, leidžiantis Saulės šviesos energiją paversti chemine, kuri vėliau panaudojama ląstelinių procesų vystymui. Procesai, vykstantys fotosintezės metu, yra: (1) šviesos sugertis ir pernaša anteninėse sistemose; (2) krūvių atskyrimas ir elektrono pernaša reakcijų centruose; (3) energijos stabilizavimas; (4) cheminių junginių sintezė ir eksportas [1]. Nors galutinis Saulės šviesos energijos pasisavinimo efektyvumas yra mažesnis už 1% [2], pradiniai fotosintezės žingsniai — fotonų pagavimas bei energijos pernaša — pasižymi našumu, artimu 100% [3]. Supratus tokių procesų prigimtį ir raidą bei sugebėjus juos pritaikyti pramonėje, būtų galima efektyviau išnaudoti Saulės energijos potencialą, kurio vieno užtektų žmonijos energetiniams poreikiams patenkinti [4].

Purpurinės bakterijos yra viena iš didžiausių fotosintetinių bakterijų grupių, gyvenančių tiek vandenyje, tiek sausumoje, plačiame temperatūrų diapazone (nuo 0° iki 57°), tiek šarminėse, tiek rūgštinėse (pH nuo 3 iki 11), tiek druskingose (iki 32%) terpėse [5]. Dėl didelės gyvenviečių įvairovės bei sugebėjimo prisitaikyti prie įvairių aplinkos sąlygų, šios bakterijos yra itin patrauklios tyrimams. Daugumoje purpurinių bakterijų rūšių yra dvi pagrindinės šviesos surinkimo komponentės: šviesos surinkimo kompleksas I (angl. *Light-Harvesting complex I* (LH1)), supantis reakcijų centrą, ir šviesos surinkimo kompleksas II (angl. *Light-Harvesting complex II* (LH2)), atsakingas už Saulės šviesos sugertį [6, 7]. Tobulėjant kristalografijos metodams, LH2 atominė struktūra tapo gerai žinoma; dėl to bei dėl įdomių simetrijos savybių, šis kompleksas tapo vienu iš labiausiai tyrinėjamų fotosintetinių kompleksų [8, 9]. Pagrindinis šio darbo objektas — LH2 kompleksas, esantis *Rhodoblastus acidophilus* purpurinėse bakterijose.

Tipiškas *Rhodoblastus acidophilus* purpurinės bakterijos LH2 sudarytas iš dviejų pigmentų žiedų: devynių silpnai sąveikaujančių ir aštuoniolikos stipriai tarpusavyje susietų bakteriochlorofilų *a*, kurių žiedų sugerties spektro smailės yra ties 800 nm ir 850 nm bangų ilgiais. Teoriniai spektroskopijos metodai gana gerai aprašo eksitoninius žiedų sužadinius [10], tačiau vis dar nėra aišku, kokios komplekso konformacijos daro didžiausią įtaką pigmentų šuolio energijų fliktuacijoms. Pasinaudojus molekulinės dinamikos rezultatais — LH2 komplekso konformacijomis — ir charakterizavus pagrindines sistemos fliktuacijas, būtų galima geriau suprasti bakteriochlorofilų *a* sąveiką su juos supančia aplinka bei pasiūlyti naujų spendimo būdų esamiems klausimams, tokiems kaip vandenilinių ryšių

įtaka komplekso energijoms [11, 12] ir aplinkos ekranavimo funkcijos apibrėžimas [13].

Darbo tikslas: pasinaudojus LH2 komplekso molekulinės dinamikos modeliavimo duomenimis ir teorinės spektroskopijos metodais charakterizuoti konformacines fliuktuacijas *Rhodoblastus acidophilus* purpurinės bakterijos LH2 fotosintetiniame komplekse.

Darbo uždaviniai:

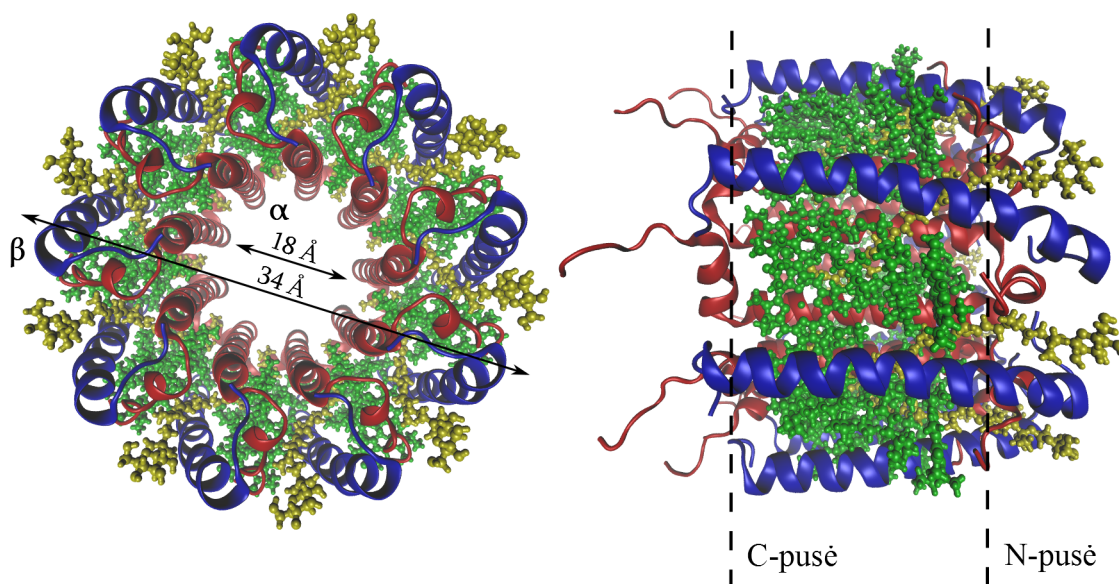
- Sukurti kompiuterinę programą, skirtą konformacinėms fotosintetinio komplekso LH2 fliuktuacijoms charakterizuoti: norimų komplekso komponentių pasirinkimui, mazginių energijų ir rezonansinės sąveikos narių skaičiavimui, energijų ir šuolių dipolinių momentų perskaičiavimui į eksitoninę bazę, sugerties spektro modeliavimui.
- Pasinaudojant LH2 komplekso molekulinės dinamikos rezultatais, nustatyti bakteriochlorofilų žiedų mazginių energijų poslinkius bei jų fliuktuacijas, atsirandančias dėl sąveikos su skirtingomis aplinkos komponentėmis: bakteriochlorofilais *a*, baltymais, karotenoidais, tirpikliu.
- Nustačius energijų poslinkius bei charakterizavus dėl skirtingų LH2 konformacijų atsirandančias fliuktuacijas, įvertinti vandenilinių ryšių daromą įtaką bei aplinkos ekranavimo funkcijas kiekvienam iš bakteriochlorofilų *a* žiedų.

1 Šviesos surinkimo kompleksas II

Šiame skyriuje bus trumpai aprašyta *Rhodoblastus acidophilus* purpurinės bakterijos šviesos surinkimo komplekso II (LH2) struktūra, aptarti komplekse esantys bakteriochlorofilų *a* žiedai ir jų sandara. Galiausiai pateikti energijos pernašos keliai per LH2 komponentes ir sistemai būdingi energijos pernašos laikai.

1.1 Struktūra

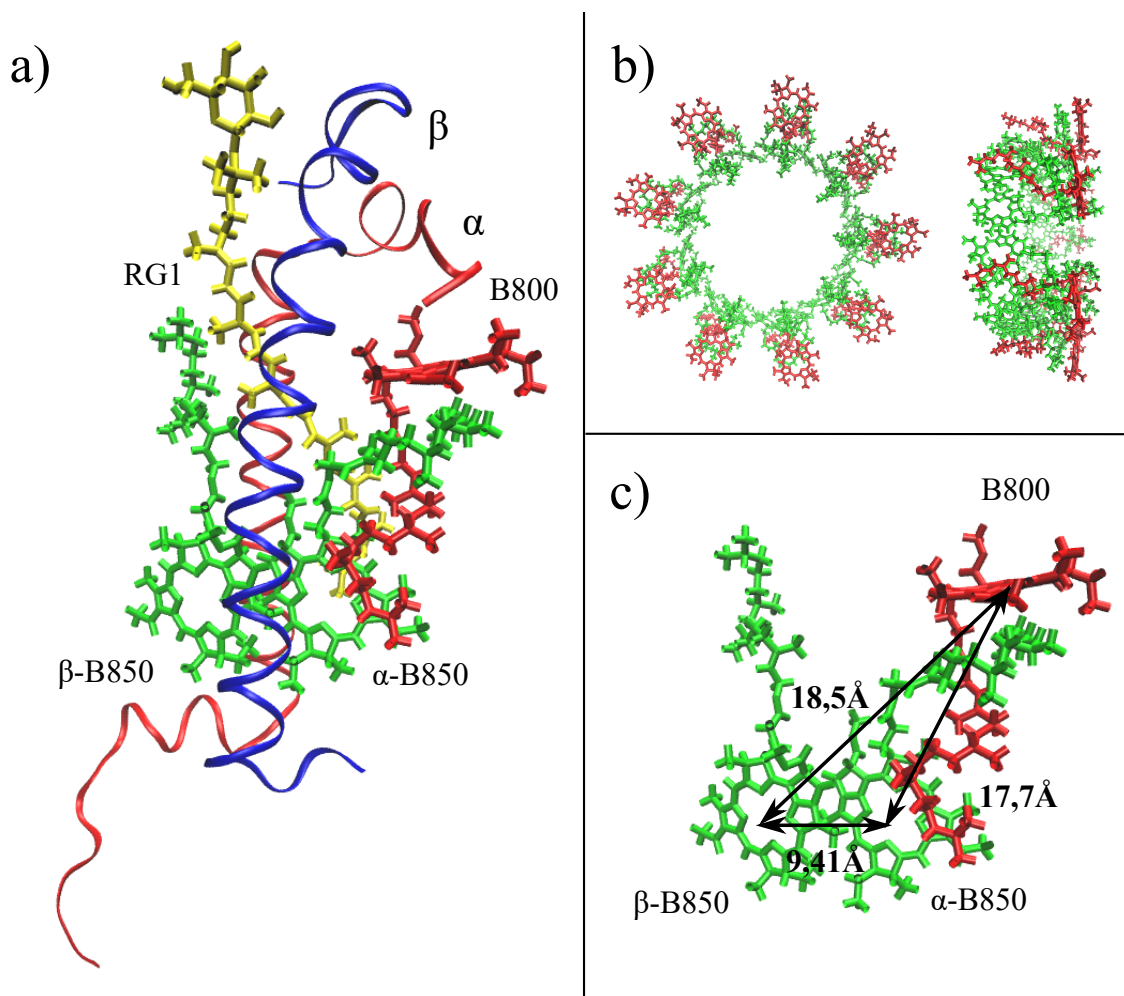
Konformacinėms LH2 sistemos energijos fliktuacijoms tirti buvo pasinaudota purpurinės bakterijos *Rhodoblastus acidophilus* šviesos surinkimo komplekso II struktūra, gauta *in-meso* metodu [14] užauginant trimatę kristalinę struktūrą ir mažų kampų rentgeno spindulių difrakcijos būdu (angl. *Low-angle X-ray diffraction*) nustatant atomų padėtis [9, 15]. Komplekso struktūra iš viršaus ir iš šono pradiniu molekulinės dinamikos laiko momentu (0 ps) pavaizduota 1 paveikslėlyje. Pradiniu laiko momentu komplekso struktūra yra būtent tokia, kokia yra gaunama ją nustatant rentgeno difrakcijos būdu iš kristalinės struktūros. Šis ir kiti struktūrą vaizduojantys paveikslėliai sukurti naudojantis VMD programa [16].



1 pav. Šviesos surinkimo komplekso II struktūra iš viršaus (kairėje) ir iš šono (dešinėje). Raudona spalva pažymėti α baltymai, sudarantys vidinį, 18 Å skersmens žiedą, mėlyna — β baltymai, formuojantys išorinį, 34 Å skersmens žiedą, žali — bakteriochlorofilai *a*, o geltoni — karotenoidai. Komplekso padėtis pateiktos pradiniu molekulinės dinamikos laiko momentu (0 ps).

Rhodoblastus acidophilus purpurinės bakterijos LH2 kompleksas yra sudarytas iš 9-ių pasikartojančių komponentių. Kiekviena komponentė susideda iš dviejų baltymų, žinomų kaip α ir β . 9 α

baltymai, kurių kiekvienas sudarytas iš 53-ų aminorūgščių, LH2 komplekse sudaro vidinį, 18 Å skersmens žiedą, o 9 β baltymai, sudaryti iš 41-os aminorūgšties, formuoja išorinį, 34 Å skersmens baltymų žiedą. Baltymų N–pusė, prasidedanti amino grupe (-NH₂), žinoma kaip baltymo pradžia, o C–pusė, užsibaigianti karboksilo grupe (-COOH), laikoma baltymo pabaiga. Baltymų žiedų išsidėstymas LH2 struktūroje pateiktas 1 paveikslėlyje. Toliau komponentėje yra keturios pigmentinės molekulės: trys bakteriochlorofilai *a* ir karotenoidas — rodopino gliukozidas (angl. *rhodopin glucoside*). Vienos komponentės šoninis vaizdas pradiniu molekulinės dinamikos laiko momentu (0 ps) pateiktas 2 pav., (a). Šiame darbe bakteriochlorofilus *a* vadinsime tiesiog bakteriochlorofilais, praleisdami struktūros žymėjimą *a*.



2 pav. Šviesos surinkimo komplekso II komponentės grafinis vaizdas (a): raudona spalva pavaizduotas α baltymas, mėlyna spalva — β baltymas, geltona spalva — karotenoidas (RG1), žaliai nuspalvinti du bakteriochlorofilai *a*, priklausantys B850 bakteriochlorofilų žiedui, raudonai — bakteriochlorofilas, priklausantis B800 bakteriochlorofilų žiedui. Bakteriochlorofilų žiedų išsidėstymas pavaizduotas (b) paveikslėlyje. Būdingi atstumai tarp komponentės bakteriochlorofilų pateikti (c) paveikslėlyje. Komponentės ir bakteriochlorofilų žiedų padėtys vaizduojamos pradiniu molekulinės dinamikos laiko momentu (0 ps).

1.2 Bakteriochlorofilų žiedai

Bakteriochlorofilai purpurinių bakterijų LH2 kompleksuose sudaro du žiedus: 9 silpnai sąveikaujantys bakteriochlorofilai sudaro B800 žiedą, kurio sugerties spektro maksimumas yra ties 800 nm, o 18 stipriai sąveikaujančių bakteriochlorofilų sudaro B850 žiedą, kurio sugerties maksimumas yra ties 850 nm bangų ilgiu. Žiedų tarpusavio išsidėstymas iš viršaus ir iš šono pateiktas 2 pav., (b). B800 žiedo bakteriochlorofilai nuspalvinti raudona spalva, B850 žiedo bakteriochlorofilai — žalia spalva. Lyginant su izoliuoto bakteriochlorofilo Q_y sužadintu lygmeniu (~ 770 nm [17]), bakteriochlorofilų žiedų energijų lygmenys yra pasislinkę į mažesnės energijos pusę, dėl savo sąveikos su juos supančia aplinka [10] bei vandenilinių ryšių daromos įtakos [11, 12].

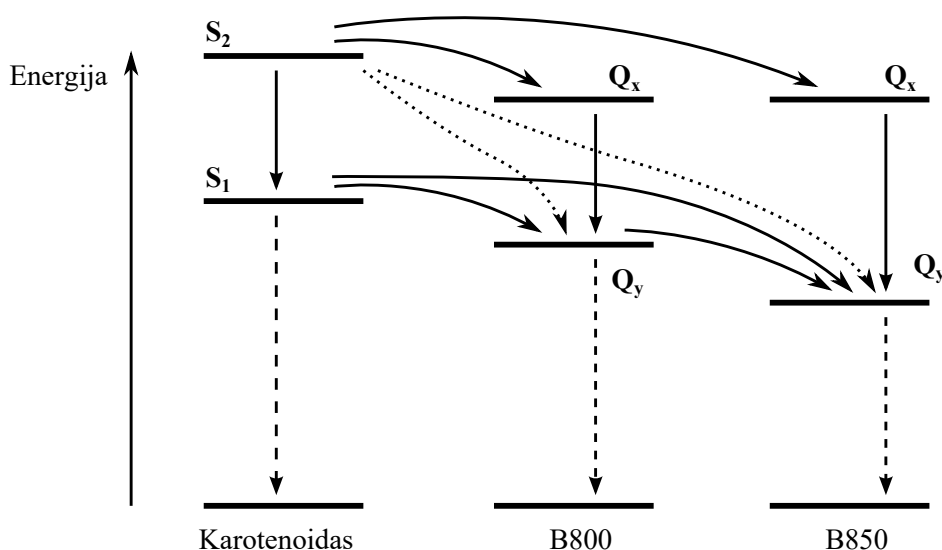
B850 žiedą sudarantys bakteriochlorofilai yra išsidėstę poromis. Vienas poros bakteriochlorofilas centriniu magnio atomu sudaro jungtį su azoto atomu, esančiu α baltymo histidino aminorūgštyje (α -His31), kitas — su azoto atomu esančiu β baltymo histidino aminorūgštyje (β -His30). Poros bakteriochlorofilus dėl paprastumo žymėsime α -B850 ir β -B850, priklausomai nuo juos koordinuojančio baltymo raidės. Devyni B800 žiedo bakteriochlorofilai magnio atomais jungiasi prie karboksilo grupės, esančios karboksilo-metionino aminorūgštyje (α -Cxm1), α baltyme. Aminorūgščių žymėjimas atitinka baltymų duomenų banko (angl. *Protein Data Bank* (PDB)) žymėjimą [15].

Atstumas tarp porinių bakteriochlorofilų centrų (magnio atomų) B850 žiede yra $9,41 \text{ \AA}$, o tarp gretimų pasikartojančių porų centrų šiek tiek mažesnis — $8,92 \text{ \AA}$. B850 žiedo poros bakteriochlorofilų (α ir β) centrų nuotoliai nuo B800 bakteriochlorofilo, esančio toje pačioje komponentėje, yra $17,7 \text{ \AA}$ ir $18,5 \text{ \AA}$ (2 pav., (c)). Atstumai tarp B800 žiedo bakteriochlorofilų centrų yra $21,2 \text{ \AA}$.

1.3 Sužadinimai šviesos surinkimo komplekse II

LH2 kompleksas purpurinėse bakterijose yra pirminė šviesos fotonų gaudyklė, iš kurios sužadavimo energija toliau perduodama šviesos surinkimo kompleksui I, o po to — reakcijų centrui, kuriame vyksta tolimesni fotosintezės procesai. Efektyviam šviesos sugerties vykdymui, antrasis kompleksas turi kelis fotonų pagavimo ir energijos perdavimo kelius. Didžiausios energijos fotonus šiame komplekse absorbuoja karotenoidai (rodopino gliukozidai). Yra žinomos dvi sužadintos karotenoidų būsenos — S_1 ir S_2 , dalyvaujančios fotonų pagavime ir energijos pernešime [7]. Karotenoidą sužadinus į aukštesnįjį energijos lygmenį S_2 , energija toliau gali būti pernešama į žemesnįjį S_1 lygmenį arba perduodama B800 arba B850 žiedų bakteriochlorofilų Q_y ir Q_x sužadinimams, kurie yra žemiau negu

karotenoido S_2 lygmuo (3 pav.). Iš S_1 lygmens energija gali būti perduodama tik į žemesnės energijos bakteriochlorofilų Q_y lygmenis. Energija iš karotenoidų į B850 žiedą pernešama per 200 fs, o į B800 žiedą per 2 – 4 ps [7]. Sužadanimui pasiekus bakteriochlorofilus, kurie taip pat gali būti sužadinti ir tiesiogiai absorbuojant fotonus, energija iš B800 žiedo perduodama į žemesnės energijos B850 žiedą, iš kurio keliauja į pirmąjį šviesos surinkimo kompleksą. Sužadanimas iš B800 žiedo perduodamas į B850 žiedą per 1,2 ps, o iš B850 žiedo į šviesos surinkimo kompleksą I nukeliauja per 3 – 5 ps. Galiausiai pasiekti reakcinį centrą sužadanimams užtrunka dar 35 ps. Esant tokiai sistemos energijos lygmenų konfigūracijai ir pernašos spartoms, energijos perdavimo kvantinis našumas iš karotenoido į bakteriochlorofilų žiedus siekia netoli 100%. 75% energijos perduodama tiesiogiai B850 žiedui, o likę 25% B850 žiedą pasiekia per B800 žiedą [7].



3 pav. Karotenoidų bei B800 ir B850 žiedų bakteriochlorofilų eksitoninių sužadanimų schema ir galimi sužadavimo pernašos keliai [7].

Dažniausiai, kalbant apie sužadimus ir energijos pernašą šviesos surinkimo komplekse II, yra analizuojami bakteriochlorofilų žiedai. Dėl gerai žinomos struktūros ir nesudėtingo sužadimus aprašančio modelio, yra paprasta stebėti komplekso aplinkos daromą įtaką žiedų šuolių energijoms bei jų fliktuacijoms. Tolimesniuose skyriuose bus aptarti šiame darbe naudoti modeliai, kuriais buvo aprašyti ir analizuoti bakteriochlorofilų žiedų sužadimai.

2 Šviesos surinkimo komplekso II sužadinių tyrimas

Šiame skyriuje bus trumpai supažindinta su tyrimo metodais: molekulinė dinamika, kuria buvo naudojamos įvairioms šviesos surinkimo komplekso II konformacijoms skirtingais laiko momentais gauti, bei Frenkelio eksitonų modeliu, skirtu eksitoniniams komplekso sužadiniams aprašyti. Taip pat bus aprašyti krūvio tankio sąveikos (angl. *Charge Density Coupling* (CDC)) ir dalinių krūvių skaičiavimo iš elektrostatinio potencialo (angl. *Transition charge from Electrostatic potential* (TrEsp)) metodai, reikalingi mazginio hamiltoniano elementams (energijoms ir rezonansinei sąveikai) gauti, pateiktas eksitoninės sistemos bazės apibrėžimas ir sugerties spektro skaičiavimo metodas.

2.1 Molekulinė dinamika

Pagrindinė molekulinės dinamikos (MD) idėja — modeliuoti laikinę fizinės sistemos evoliuciją. Žinant sistemos sandarą, atomų išsidėstymo tikslumą, ir jų krūvius, galima modeliuoti elektrostatinę sąveiką tarp dalelių ir stebėti sistemos evoliuciją laikui bėgant. Molekulinės dinamikos rezultatas — atomų koordinatės ir greičio vektoriai kiekvienu laiko momentu. Sudėtingų sistemų atveju dalelių judėjimo lygtys sprendžiamos skaitmeniškai, o jėga, veikianti kiekvieną dalelę duotuoju laiko momentu, nusakoma pasinaudojant atominių jėgų lauko modeliu.

2.1.1 Atominių jėgų lauko modelis

Atominių jėgų lauko modelis (angl. *Atomic Force Field Model*) apibūdina molekules kaip atomų rinkinius, sąveikaujančius per tarpatomines sąveikas — cheminius ryšius, aprašomus molekulėms esant arti pusiausvyrų būsenų [18]. Sąveika tarp dalelių nusakoma potencialu $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, kuri kuria N tarpusavyje sąveikaujančių atomų su koordinatėmis $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Jėgą, veikiančią i -ąją atomą, apibūdina potencialo gradientas:

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -(\vec{e}_x \frac{\partial U}{\partial x_i} + \vec{e}_y \frac{\partial U}{\partial y_i} + \vec{e}_z \frac{\partial U}{\partial z_i}). \quad (1)$$

Čia $\nabla_{\vec{r}_i}$ žymi gradiento operatorių, nurodantį dalinių potencialo išvestinių sumą visomis kryptimis (Dekarto koordinatinių sistemoje šios kryptys būtų x, y, z), $\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}$ yra dalinės išvestinės, o $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ yra vienetiniai kryptų x, y, z vektoriai.

Pavyzdžiui, vienas iš tipinių jėgos laukų (potencialų), naudojamų molekulių kompleksų modelia-

vimuose, aprašomas tokia išraiška [18]:

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{r,i} \frac{a_i}{2} (l_i - l_0)^2 + \sum_{k,i} \frac{b_i}{2} (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{pk,i} \frac{c_i}{2} [1 + \cos(n\omega_i - \gamma_i)] + \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

Pirmos dvi sumos apima visus ryšius ($\sum_{r,i}$) ir kampus ($\sum_{k,i}$) tarp šių ryšių, nusakomus iš sistemos struktūros. Tai yra, jos aprašo l_i ilgio ir θ_i kampo ryšių deformacijos energijas, atsirandančias ryšiams nutolus nuo savo pusiausvyrinių parametrų: ilgio l_0 ir dvisienio kampo θ_0 . Konstantos a_i , b_i nurodo deformacijos stiprumą. Trečioji suma ($\sum_{pk,i}$) apibūdina pasisukimą aplink cheminį ryšį kampu ω_i . Toks sukimasis aprašomas periodinėmis sąlygomis, su periodiškumo parametru (sveikuoju skaičiumi) n ir pradine faze γ_i . Konstanta c_i nurodo sukimosi barjero aukštį, apibūdinantį energijų skirtumą tarp stabiliausios ir mažiausiai stabilios konformacinės būsenos. Paskutinių dviejų sumų indeksai apima visas chemiškai nesąveikaujančias atomų poras, esančias atstumais $r_{ij} = |r_i - r_j|$. Ketvirtoji suma nusako tarpatominę Van der Valso traukos/stūmos jėgą, aprašomą Lenardo-Džonso potencialu (angl. Lennard-Jones potential). Šioje sumoje ε_{ij} nurodo potencialinės duobės gylį, o σ_{ij} — atstumą, kuriame tarpatominės jėgos tampa lygios nuliui. Paskutinis (2) lygties dėmuo aprašo Kulono elektrostatinę sąveiką tarp atomų su taškiniais krūviais q_i , q_j ir elektrostatinės jėgos konstanta k . Konstantos a_i , b_i , c_i , ε_{ij} , k suderinamos pagal eksperimentinius matavimus arba pagal *ab initio* skaičiavimus [18]. Taškiniai atomų krūviai priklauso nuo naudojamo atominių jėgų modelio ir jame pasirinkto optimizavimo, tačiau bendras visos molekulės potencialas parenkamas toks, kad atitiktų natūraliomis sąlygomis randamas molekules [19].

2.1.2 Molekulinės dinamikos algoritmai

Molekulinė dinamika nagrinėja laikinę tarpusavyje sąveikaujančių dalelių (atomų) evoliuciją, nusakomą Niutono judėjimo lygtimis:

$$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2}. \quad (3)$$

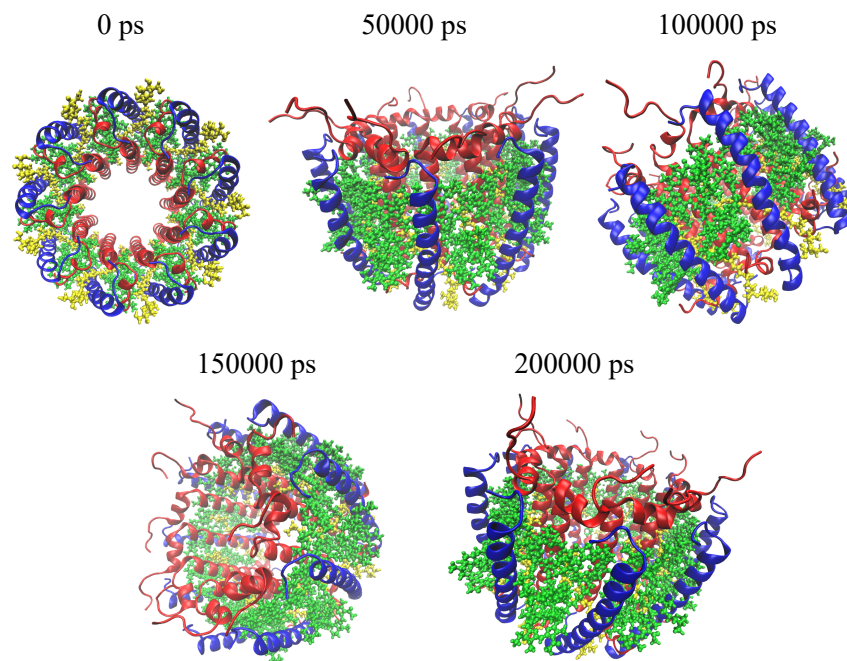
Čia $\vec{F}_i(t)$ yra jėgos, veikiančios masės m_i dalelę, vektorius laiko momentu t , dalelei esant pozicijoje, aprašomoje pozicijos vektoriumi $\vec{r}_i = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$. Tokios lygtys dažniausiai yra sprendžiamos skaitmeniškai. Skaitmeninio sprendimo tikslas yra apskaičiuoti atomo poziciją $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ laiko momentu $t + \Delta t$, kuomet žinoma pozicija laiko momentu t .

Dėl savo paprastumo ir stabilumo, skaičiavimams dažniausiai naudojamas Verleto algoritmas (angl. *Verlet integration*). Šio algoritmo pagrindinė idėja yra skaičiuojant pasinaudoti atomų pozicijų $\vec{r}_i(t)$ Teiloro eilutės skleidiniu [20]. Tuomet dalelės pozicija sekančiu laiko momentu $t + \Delta t$ gali būti aprašoma lygtimi:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \cong 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2. \quad (4)$$

Norint, kad Verleto algoritmas veiktų, reikia žinoti porą pradinių dalelių pozicijų vektorių $\vec{r}_i(t_0)$ ir $\vec{r}_i(t_0 + \Delta t)$ ir atomų krūvius q_i . Iš šių vektorių galima surasti sistemos potencialą norimu laiko momentu ir pasinaudojus (1) formule, suskaičiuoti kiekvieną atomą veikiančią jėgą $\vec{F}_i(t_0)$. Toliau iš (4) formulės galima suskaičiuoti naujas atomų padėtis kitu laiko momentu $t_0 + 2\Delta t$. Greičių vektoriai gali būti apskaičiuoti iš pozicijų arba, jei žinomas pradinis greičių vektorių pasiskirstymas $\vec{v}_i(t_0)$, jų būsimą pasiskirstymą galima gauti pasinaudojant papildomu Verleto algoritmo žingsniu [20].

Svarbus Verleto algoritmo parametras yra laiko žingsnis Δt . Dažnais atvejais laiko žingsnį stengiamasi kiek galima labiau sumažinti, kadangi nuo jo priklauso trajektorijų tikslumas. Priklausomai nuo modeliuojamos sistemos, kartais norisi turėti kuo ilgesnę molekulinės dinamikos trajektoriją, tačiau tuomet tenka modeliuojant pasirinkti šiek tiek didesnį laiko žingsnį. Modeliuojant gerai žinomas molekulių sistemas, laiko žingsnį nurodo greiti sistemos virpesiai, kurie būna kelių femtosekundžių eilės. Norint užfiksuoti tokius virpesius, turi būti parenkamas mažesnis laiko žingsnis.



4 pav. Šviesos surinkimo komplekso II molekulinės dinamikos konformacijos skirtingais laiko momentais.

Kaip jau minėta, molekulinės dinamikos trajektorijas nusako pozicijos ir greičio vektoriai, aprašantys sistemos evoliuciją fazinėje erdvėje. Pozicijos pokytis nurodo dalelės judėjimą erdvėje, o kartu ir įvairius molekulinis įvykius sistemoje. Tuo tarpu greičiai savyje turi informaciją apie kinetinę energiją, t.y. sistemos temperatūrą. Taigi molekulinė dinamika yra galingas molekulių sistemų tyrimo metodas, suteikiantis žinių apie laikinę sistemos evoliuciją, virpesius bei elektrostatinę sistemos atomų sąveiką ir leidžiantis sudėtingas molekulinės sistemas nagrinėti itin paprastais ir patogiais būdais. 4 paveikslėlyje pateiktos šviesos surinkimo komplekso II konformacijos skirtingais laiko momentais, gautos iš molekulinės dinamikos rezultatų. Rezultatai buvo gauti bendradarbiaujant su Prancūzijos „Alternatyvios energijos ir atominės energijos komisija“ (pranc. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)), Robert Bruno mokslinių tyrimų grupe.

2.2 Frenkelio eksitonų modelis

Optinės bakteriochlorofilų žiedų savybės šviesos surinkimo komplekse II yra nulemtos bakteriochlorofilų Q_y šuolių (5 pav.). Sužadinimai aprašomi Frenkelio eksitonų (mažo diametro, lokalizuotų keliose molekulėse) modeliu, kuris apibūdina sistemą, sudarytą iš M tarpusavyje chemiškai nesąveikaujančių molekulių [21,22]. Kiekviena molekulė aprašoma kaip dviejų lygmenų sistema, turinti pagrindinį $|g\rangle$ ir vieną sužadintą $|e\rangle$ lygmenis, atskirtus energijų tarpu E . Tokios sistemos hamiltonianas aprašomas taip:

$$\hat{H} = \sum_{m=1}^M E_m \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_m + \sum_{m \neq n} V_{mn} \hat{B}_m^\dagger \hat{B}_n. \quad (5)$$

Čia E_m yra m -ojo bakteriochlorofilo sužadinimo (šulio) energija šviesos surinkimo komplekse, V_{mn} apibūdina rezonansinę sąveiką tarp bakteriochlorofilų m ir n , o \hat{B}_m^\dagger , \hat{B}_m yra m -ojo bakteriochlorofilo elektroninės būsenos sukūrimo/išnaikinimo operatoriai:

$$|e_m\rangle \equiv \hat{B}_m^\dagger |g\rangle. \quad (6)$$

Būsena $|e_m\rangle$ nurodo, kad m -asis bakteriochlorofilas iš $M = 27$ yra sužadintas, o visi kiti bakteriochlorofilai yra savo pagrindinėse būsenose $|g\rangle$. Frenkelio eksitonų modelyje laikoma, kad sužadinta molekulė nebegali būti sužadinta antrą kartą, todėl sukūrimo/išnaikinimo operatoriams galioja fermioninis komutacijos sąryšis:

$$[\hat{B}_m, \hat{B}_n^\dagger] = \delta_{mn}(1 - 2\hat{B}_m \hat{B}_m), \quad (7)$$

ir iš jo sekanti lygybė:

$$\langle g | \hat{B}_i \hat{B}_j^\dagger \hat{B}_k \hat{B}_l^\dagger | g \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl}. \quad (8)$$

Pritaikius šiuos sąryšius galime gauti matricinius sistemos hamiltoniano operatoriaus elementus vienkisitoninėms būsenoms mazginėje bazėje:

$$H_{mn} = \langle e_m | \hat{H} | e_n \rangle = E_m \delta_{mm} + V_{mn} (1 - \delta_{mn}). \quad (9)$$

Taip aprašius hamiltoniano elementus, gaunama 27×27 matrica, kurioje ant diagonalės lieka bakteriochlorofilų sužadavimo (šulio) mazginės energijos E_m , o nediagonalūs elementai apibūdina rezonansinę sąveiką V_{mn} .

2.3 Metodai hamiltoniano matricos elementams skaičiuoti

2.3.1 Bakteriochlorofilų šulių energijos

Bakteriochlorofilo šulio energiją sistemoje E_m galima išskaidyti į dvi dalis: jo energiją vakuume E_0 ir dėl molekulę supančios aplinkos atsirandantį energijų poslinkį ΔE_m :

$$E_m = E_0 + \Delta E_m. \quad (10)$$

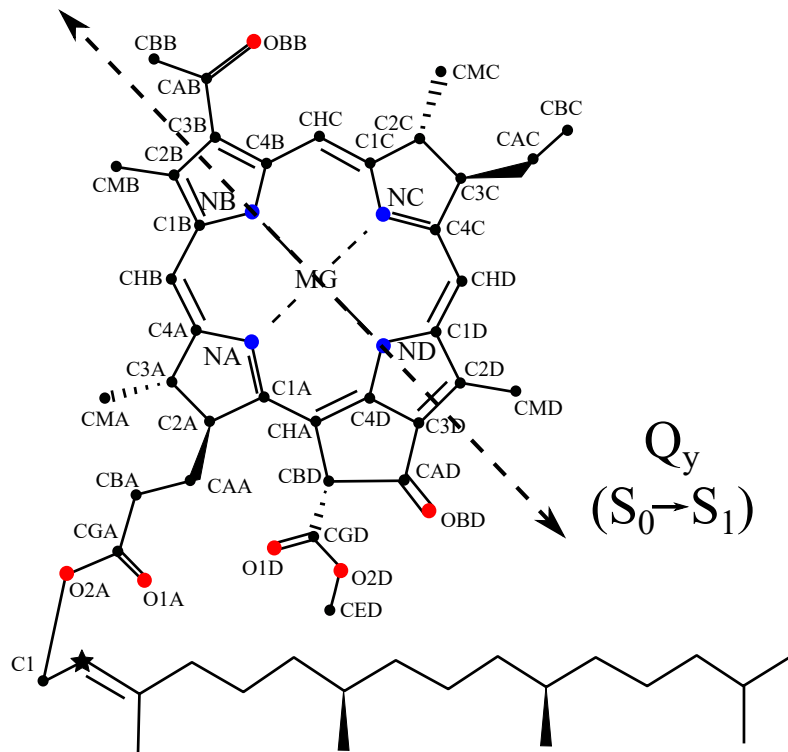
Energija E_0 visiems bakteriochlorofilams yra vienoda ir gali būti naudojama kaip modeliavimo parametras. Postūmio energijas kiekvienam bakteriochlorofilui reikia įvertinti atskirai.

Bakteriochlorofilų mazginių energijų poslinkiams įvertinti buvo panaudotas krūvio tankio sąveikos (angl. *Charge Density Coupling* (CDC)) metodas [23]. Metodas aprašo molekulės šulio energijos poslinkį dėl aplinkoje esančių krūvių. Toks poslinkis lygus Kulono potencialui tarp nagrinėjamos molekulės krūvio tankio pokyčio $\Delta q_{(I,m)}$, atsirandančio pasikeitus molekulės būsenai, ir aplinkos krūvių, išreiškiamų per atomų dalinius krūvius $q_{(J,k)}^{(bg)}$. Daliniai atomų krūviai — tai krūviai, atsirandantys dėl netolygaus elektronų pasiskirstymo molekulėje, atomams formuojant cheminius ryšius. Molekulės krūvio tankio pokytis $\Delta q_{(I,m)}$ nurodo dalinio atomo krūvio pasikeitimą, kuomet m -asis bakteriochlorofilas yra sužadinamas: $\Delta q_{(I,m)} = q_{(I,m)}^{(1,1)} - q_{(I,m)}^{(0,0)}$. Čia $q_{(I,m)}^{(0,0)}$ yra pagrindinės būsenos m -ojo bakteriochlorofilo, I -ojo atomo krūvis, o $q_{(I,m)}^{(1,1)}$ — to pačio atomo krūvis, kuomet bakteriochlorofilas sužadinamas. Plačiau apie metodą, reikalingą bakteriochlorofilų atomų daliniams krūviams gauti aprašyta 2.3.3 skyrelyje. Krūvis $q_{(J,k)}^{(bg)}$ nurodo dalinį k -osios aplinkos (angl. *background*) molekulės J -ojo atomo krūvį.

Aplinka yra tirpiklis, baltymai, karotenoidai ir visi $k \neq m$ bakteriochlorofilai, kurie nėra sužadinti. Aplinkos (neskaitant bakteriochlorofilų) daliniai krūviai gauti iš molekulinės dinamikos atominių jėgų lauko modelio (žiūrėti 2.1.1 skyrių). Pasinaudojus tokiu krūvių žymėjimu, mazginės energijos poslinkis m -ajam bakteriochlorofilui, dėl elektrostatinės sąveikos su aplinka, nusakomas formule:

$$\Delta E_m = \frac{1}{\epsilon_{eff}} \sum_{I=1}^N \sum_{k=1}^M \sum_{J=1}^K \frac{\Delta q_{(I,m)} \cdot q_{(J,k)}^{(bg)}}{|\mathbf{r}_{(I,m)} - \mathbf{r}_{(J,k)}|}. \quad (11)$$

Čia skaičius $N = 47$ nurodo visus bakteriochlorofilų chlorino žiedų atomus, neskaitant vandenilių. Skaičius M nurodo visas aplinkos molekules, o skaičius K žymi visus k -osios aplinkos molekulės atomų krūvius. Žymėjimas $\mathbf{r}_{(I,m)}$ nurodo m -osios molekulės I -ojo atomo koordinatas, ϵ_{eff} apibūdina elektrostatinės sąveikos ekranavimą atsirandantį dėl dielektrinės aplinkos įtakos [23]. Bakteriochlorofilo struktūra su pažymėtais 47-iais chlorino žiedo atomais pateikta 5 paveikslėlyje.



5 pav. Bakteriochlorofilo *a* struktūra su pažymėtais chlorino žiedo atomais (be vandenilių) bei Q_y šuolio dipolinis momentas. Atomų žymėjimas atitinka baltymų duomenų banko žymėjimą [24]. Pirmas bakteriochlorofilo uodegos anglies atomas pažymėtas žvaigždute.

2.3.2 Rezonansinė sąveika

Rezonansinė sąveika tarp bakteriochlorofilų V_{mn} aprašoma elektrostatine Kulono sąveika tarp atomų dalinių krūvių. Ši sąveika gaunama parametrizuojant nediagonalius sistemos hamiltoniano matri-

cos elementus Kulono sąveika tarp molekulių šuolių krūviais, suskaičiuotais iš elektrostatinio sistemos potencialo (2.3.3 skyrelis). Nagrinėkime Kulono sąveikos indukuotą sužadavimo peršokimą iš molekulės (bakteriochlorofilo) A į molekulę B. Molekulė A tokio šuolio metu pakeičia būseną iš a į a' , molekulė B pakeičia būseną iš b į b' . Toks hamiltoniano matricinis elementas aprašomas išraiška:

$$V_{ab,a'b'} = \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \int d\vec{r}'_1 \cdots d\vec{r}'_N \psi_a^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_b(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N) \times \left\{ \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} - \sum_{I,j} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}'_j|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right\} \psi_{a'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_{b'}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N). \quad (12)$$

Čia integruojama per A ir B molekulių N elektronų erdvinės koordinatės $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ ir $\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N$. Molekulių elektroninių būsenų banginės funkcijos žymimos $\psi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\psi_{a'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ A molekulei ir $\psi_b(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N)$, $\psi_{b'}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N)$ B molekulei. A molekulės I -ojo branduolio, kurio atominis numeris Z_I , pozicija žymima \vec{R}_I vektoriumi, o B molekulės J -ojo branduolio, su atominiu numeriu Z_J , koordinatės nurodomos \vec{R}_J vektoriumi. Keturių sumos apima sąveikas tarp elektronų, tarp elektronų ir branduolių (dvi vidurinės sumos) bei tarp branduolių.

Pasinaudojus Pauli draudimo principu elektronams ir pakeitus integravimo kintamųjų vardus, galima Kulono sąveiką tarp dviejų molekulių perrašyti taip:

$$V_{ab,a'b'} = \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \int d\vec{r}'_1 \cdots d\vec{r}'_N \psi_a^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_b(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N) \left\{ N^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1|} - N \sum_J \frac{Z_J}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_J|} - N \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}'_1|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right\} \psi_{a'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_{b'}(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_N). \quad (13)$$

Įvedus vienos dalelės tankio funkciją molekulei A kaip išraišką:

$$\rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) = N \int d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \psi_a^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_{a'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (14)$$

ir pasinaudojus banginės funkcijos ortogonalumu ($\langle \psi_a^* | \psi_{a'} \rangle = \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \psi_a^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_{a'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \delta_{a,a'}$), galima užrašyti:

$$\int d\vec{r}_1 \rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) = N \delta_{a,a'}. \quad (15)$$

Tokios pat lygybės galioja ir B molekulės vienos dalelės tankio funkcijai $\rho_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}'_1)$.

Dabar galime perrašyti (13) formulėje aprašytą Kuloninės sąveikos narį taip:

$$V_{ab,a'b'} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 \rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1|} \rho_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}'_1) - \sum_J \int d\vec{r}_1 \frac{Z_J}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_J|} \rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) \delta_{b,b'} - \sum_I \int d\vec{r}'_1 \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}'_1|} \rho_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}'_1) \delta_{a,a'} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \delta_{a,a'} \delta_{b,b'}. \quad (16)$$

Arba šiek tiek kompaktiškesnėje formoje:

$$V_{ab,a'b'} = - \int d\vec{r}_1 \rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) \phi_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}_1) + \sum_I Z_I \phi_{b,b'}^{(B)}(\vec{R}_I) \delta_{a,a'}. \quad (17)$$

Čia $\phi_{b,b'}^{(B)}(\vec{r})$ yra B molekulės potencialas:

$$\phi_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}) = - \int d\vec{r}_1 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} \rho_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}_1) + \sum_J \frac{Z_J}{|\vec{r} - \vec{R}_J|} \delta_{b,b'}. \quad (18)$$

Toliau, pasinaudojant atomų daliniais krūviais $q_J^{(B)}(b, b')$ ir dalinių krūvių pozicijomis \vec{R}_J ir aprašius šį potencialą kaip funkciją nuo A molekulės dalinių krūvių pozicijos \vec{r} , gauname:

$$\phi_{b,b'}^{(B)}(\vec{r}) \approx \sum_J \frac{q_J^{(B)}(b, b')}{|\vec{r} - \vec{R}_J|}. \quad (19)$$

Tuomet sąveikos narys (17) išraiškoje gali būti perrašytas taip:

$$\begin{aligned} V_{ab,a'b'} &= \sum_J q_J^{(B)}(b, b') \left(- \int d\vec{r}_1 \frac{1}{|\vec{R}_J - \vec{r}_1|} \rho_{a,a'}^{(A)}(\vec{r}_1) + \sum_I Z_I \frac{1}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|} \delta_{a,a'} \right) \\ &= \sum_J q_J^{(B)}(b, b') \phi_{a,a'}^{(A)}(\vec{R}_J). \end{aligned} \quad (20)$$

Čia $\phi_{a,a'}^{(A)}(\vec{R}_J)$ yra A molekulės potencialas, išreikštas kaip funkcija nuo B molekulės atomų dalinių krūvių pozicijų, $\phi_{a,a'}^{(A)}(\vec{r} = \vec{R}_J)$. Šį potencialą aproksimavus A molekulės daliniais krūviais, o B molekulės potencialą aproksimavus B molekulės daliniais krūviais, galima Kulono sąveiką perrašyti kaip sąveiką tarp atomų dalinių krūvių:

$$V_{ab,a'b'} = \sum_{I,J} \frac{q_I^{(A)}(a, a') q_J^{(B)}(b, b')}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (21)$$

Turint tokią išraišką, Kulono sąveiką tarp sužadintų sistemos molekulių (V_{mn}) galima aprašyti pasinaudojant bakteriochlorofilų daliniais šuolių krūviais $q_{(I,m)}^{(1,0)}$, atitinkančiais bakteriochlorofilų sužadavimo intensyvumus [25]:

$$V_{mn} = \frac{1}{\epsilon_{op}} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{q_{(I,m)}^{(1,0)} \cdot q_{(J,n)}^{(1,0)}}{|\vec{r}_{(I,m)} - \vec{r}_{(J,n)}|}. \quad (22)$$

Čia ϵ_{op} yra optinė dielektrinė konstanta, atsirandanti dėl greitos (optinės) aplinkos poliarizacijos ir

galiojanti tik sąveikos nariams. Indeksai m ir n nurodo bakteriochlorofilus, tarp kurių vyksta sąveika, o indeksai I ir J — jų atomus. Vektoriai $\vec{r}_{(I,m)}$ ir $\vec{r}_{(J,n)}$ nurodo I ir J atomų koordinates.

Šuolių krūvių tankiai tiesiogiai leidžia apskaičiuoti šuolio dipolinį momentą, apibūdinantį sąveikos su šviesa amplitudę. Šuolio dipolinis momentas iš pagrindinės būsenos g į sužadintą būseną e_m aprašomas išraiška:

$$\vec{\mu}_m = \langle g | \hat{\mu} | e_m \rangle = \sum_{I=1}^N q_{(I,m)}^{(1,0)} \vec{r}_{(I,m)}. \quad (23)$$

Čia $\hat{\mu}$ yra šuolio dipolinio momento operatorius.

Dažniausiai sąveikos ir energijos yra pateikiamos atvirkštinių centimetrų (cm^{-1}) vienetais. Šiais vienetais jie bus pateikiami ir šiame darbe, pasinaudojant perskaičiavimo sąryšiu $1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23} \text{ J} = 1,239 \times 10^{-4} \text{ eV}$.

2.3.3 Elektrostatinio potencialo panaudojimas atomų daliniams krūviams rasti (TrEsp metodas)

Bakteriochlorofilų chlorino žiedų sunkiųjų atomų daliniai krūviai pagrindinei $q^{(0,0)}$ (S_0) ir sužadintai $q^{(1,1)}$ (S_1) būsenoms bei $q^{(1,0)}$ šuolio krūvis ($S_0 \rightarrow S_1$ sužadinimui) buvo paimti iš literatūros [25]. Šie krūviai rasti pasinaudojant krūvių suskaičiavimo iš elektrostatinio potencialo metodu (angl. *Transition charge from Electrostatic potential* (TrEsp)). Metodo esmė, pasinaudojant nestacionariojo tankio funkcionalo teorija su B3LYP tankio funkcionalu ir 6-31G** baze, optimizuoti bakteriochlorofilo pagrindinės ir sužadintos būsenų bei sužadinimo geometrijas. Toliau, pasitelkiant optimizuotas geometrijas kiekvienai būsenai, aplink molekulę būna sukuriamas trijų dimensijų, 2500 taškų kiekvienam atomui, tinklelis ir kiekvienam tinklelio taškui suskaičiuojamas elektrostatinis potencialas, pagal kurį vėliau parenkamas dalinis kiekvieno taško krūvis. Daliniai atomų krūviai suskaičiuojami pasinaudojant mažiausių kvadratų metodu aproksimuojant taškinius kiekvieno atomo potencialus. Krūviai parenkami taip, kad bendras pigmento molekulės krūvis būtų lygus nuliui. LH2 komplekso fliuktuacijų charakterizavimui naudoti bakteriochlorofilo molekulės krūviai pateikti 1 lentelėje [25].

1 lentelė. Bakteriochlorofilo chlorino žiedo atomų (neskaitant vandenilių) pagrindinės būsenos $q^{(0,0)}$, sužadintos būsenos $q^{(1,1)}$ ir šuolio (sužadavimo) krūviai $q^{(1,0)}$, trijų skaičių po kablelio tikslumu, gauti TrEsp metodu [25]. Krūviai pateikti elementariojo krūvio $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C vienetais.

Atomas	$q^{(0,0)}$	$q^{(1,1)}$	$q^{(1,0)}$	Atomas	$q^{(0,0)}$	$q^{(1,1)}$	$q^{(1,0)}$	Atomas	$q^{(0,0)}$	$q^{(1,1)}$	$q^{(1,0)}$	Atomas	$q^{(0,0)}$	$q^{(1,1)}$	$q^{(1,0)}$
MG	0,700	0,683	-0,042	CBA	-0,023	-0,024	0,009	CBB	0,034	0,034	0,019	C3D	-0,301	-0,297	0,037
CHA	-0,286	-0,313	0,141	CGA	0,624	0,627	-0,005	NC	-0,163	-0,202	0,017	C4D	0,085	0,132	-0,201
CHB	0,316	0,257	-0,015	O1A	-0,476	-0,477	0,005	C1C	-0,187	-0,146	0,081	CMD	0,074	0,076	-0,031
CHC	0,310	0,257	-0,045	O2A	-0,432	-0,433	-0,004	C2C	0,139	0,144	-0,019	CAD	0,417	0,390	-0,036
CHD	0,287	0,257	0,041	NM	0,139	0,125	-0,028	C3C	0,123	0,126	0,028	OBD	-0,433	-0,442	-0,021
NA	-0,411	-0,439	0,065	C1B	-0,486	-0,463	0,087	C4C	-0,227	-0,167	-0,117	CBD	0,190	0,192	-0,002
C1A	0,393	0,413	-0,134	C2B	0,120	0,093	-0,001	CMC	0,001	0,004	0,008	CGD	0,355	0,357	-0,002
C2A	0,006	0,015	0,019	C3B	0,089	0,062	0,067	CAC	0,038	0,042	0,001	O1D	-0,399	-0,401	-0,009
C3A	0,191	0,194	0,003	C4B	-0,463	-0,393	0,034	CBC	-0,017	-0,016	-0,010	O2D	-0,328	-0,331	0,007
C4A	-0,224	-0,193	0,017	CMB	0,068	0,067	0,033	ND	-0,098	-0,109	0,135	CED	0,285	0,285	-0,008
CMA	-0,017	-0,013	0,012	CAB	0,297	0,274	-0,025	C1D	-0,406	-0,353	-0,112	C1	0,276	0,276	0,001
CAA	0,009	-0,005	-0,016	OBB	-0,400	-0,413	0,037	C2D	0,228	0,210	-0,022				

2.4 Eksitoninė bazė

Suskaičiavus visus sistemos hamiltoniano matricinius elementus, galima uždavinį transformuoti į tikrinę — eksitoninę — bazę. Tokiai transformacijai atlikti reikia hamiltonianą diagonalizuojančios tikrinių vektorių matricos ψ . Tuomet nauji sistemos hamiltoniano matricos elementai aprašomi tokia išraiška:

$$H_{a,b} = \sum_{m,n} \psi_{m,a}^* H_{m,n} \psi_{n,b}. \quad (24)$$

Indeksai a, b čia žymi eksitoninės bazės elementus. Taip pat reikia transformuoti ir šuolių dipolinius momentus:

$$\vec{\mu}_a = \sum_m \vec{\mu}_m \psi_{m,a}. \quad (25)$$

Čia $\vec{\mu}_a$ jau yra šuolio dipolinis momentas iš pagrindinės būsenos į a -ąją eksitoninę būseną.

2.5 Sugerties spektras ir eksitoninių būsenų sandara

Šviesos surinkimo komplekso II sugerties spektras kiekvienam molekulinės dinamikos trajektorijos laiko žingsniui buvo suskaičiuotas naudojantis formule:

$$A(\omega) = \omega \sum_{a=1}^{27} \mu_a^2 \cdot \frac{\gamma}{(\omega - \omega_a)^2 + \gamma^2}. \quad (26)$$

Čia funkcijos kintamasis ω nurodo energijos skalę, ω_a yra a -ojo eksitoninio lygmens energija, o γ — Lorencio funkcijos plotis. Energija ir Lorencio funkcijos plotis turi atvirkštinių centimetrų dimensijas (cm^{-1}). Vėliau visų laikų spektrai buvo sudėti ir taip gautas bendras sugerties spektras, atitinkantis visas komplekso konformacijas skirtingais laiko momentais.

Turint sistemos mazgines ir eksitonines būsenas bei sistemos hamiltonianą diagonalizuojančią matricą ψ , galima sužinoti, kaip eksitoninės būsenos yra delokalizotos sistemos mazginėse būsenose. Žinoma tvarka į hamiltonianą surašius bakteriochlorofilus: pirma devynis B800 žiedo bakteriochlorofilus, o tada B850 žiedo bakteriochlorofilų poras (α -B850 ir β -B850), m -osios eksitoninės būsenos delokalizaciją B800 žiede gautume atlikę sumavimą: $\sum_{i=1}^9 \psi_{m,i}^2$. Tos pačios eksitoninės būsenos delokalizaciją α -B850 bakteriochlorofilų žiede duotų suma $\sum_{i=5}^{13} \psi_{m,2i}^2$, o β -B850 žiede atitinkamai $\sum_{i=6}^{14} \psi_{m,2i-1}^2$. Žinant, kiek kuri eksitoninė būseną yra delokalizauta sistemos mazginėse būsenose, galima susieti mazginių būsenų vidurkius ir jų fliktuacijas su eksitoninių būsenų netvarkos parametrais.

3 Rezultatai ir jų aptarimas

Pirmoje rezultatų dalyje bus pristatyti molekulinės dinamikos duomenys, atlikti skaičiavimai bei skaičiuojant naudoti parametrai. Toliau aptarta sistemos komponentių: bakteriochlorofilų, karotenoidų, aminorūgščių bei tirpiklio daroma įtaka mazginėms LH2 sistemos energijoms. Galiausiai išnagrinėtos didžiausias energijų fluktuacijas sistemoje sukeliančios komponentės bei pateiktas galimas sprendimas eksitoninių būsenų tinkamai bakteriochlorofilų žieduose priartinti prie eksperimentiškai stebimų rezultatų.

3.1 Molekulinės dinamikos duomenys ir atlikti skaičiavimai

Darbo metu iš viso buvo naudotasi 140 pdb [24] struktūros failų, nuo 0 ps iki 70000 ps, kas 500 ps. Modeliavimas buvo atliktas „CHARMM“ (angl. *Chemistry at HARvard Molecular Mechanics*) molekulinės dinamikos programa [26] su „AMBER“ (angl. *Assisted Model Building with Energy Refinement*) atominių jėgų lauko paketu [27]. Modeliavimo laikinis žingsnis buvo $\Delta t = 2$ fs, ribinis atstumas, kurį viršijus, laikoma, kad atomai nebesąveikauja — 10 \AA , o aplinkos dielektrinė konstanta $\epsilon = 1,0$. Kaip jau minėta, rezultatai buvo gauti bendradarbiaujant su Robert Bruno mokslinių tyrimų grupe, Prancūzija.

Skaičiuojant energijų vidurkius bei jų standartinius nuokrypius, bakteriochlorofilai buvo suskirstyti į tris analizuojamas grupes: B800 žiedo bakteriochlorofilus, α baltymo koordinuojamus B850 žiedo bakteriochlorofilus (α -B850) ir β baltymo koordinuojamus B850 žiedo bakteriochlorofilus (β -B850). Toks suskirstymas buvo pasirinktas dėl panašių bakteriochlorofilų energijų poslinkių ir rezonansinės sąveikos stiprumų, atsirandančių dėl vienodos žiedų bakteriochlorofilus supančios aplinkos. Į hamiltonianą surašant bakteriochlorofilų šuolių energijas bei rezonansines sąveikas, visų pirma buvo įrašomi B800 žiedo bakteriochlorofilai, o po to devynios B850 bakteriochlorofilų poros, α -B850 ir β -B850 bakteriochlorofilai paėliui. Programa, skaičiuojanti hamiltoniano elementus, diagonalizuojanti hamiltoniano matricą, perskaičiuojanti parametrus į eksitoninę bazę bei modeliuojanti sugerties spektrus, buvo sukurta laisvai prieinamoje „Spyder“ programavimo aplinkoje, paremtoje „Python 2.7“ programavimo kalba [28].

3.2 Šuolių energijos poslinkių sudedamosios dalys

Tikrinant aplinkos daromą įtaką bakteriochlorofilų šuolių energijų poslinkiams ΔE , į skaičiavimus buvo įtraukiama tik norima analizuoti komponentė: kitų bakteriochlorofilų chlorinų žiedai, žiedai ir uodegos, aminorūgštys, karotenoidai arba tirpiklis. Kaip jau minėta, dėl panašios sąveikos su aplinka, rezultatuose pateikiami ne kiekvieno bakteriochlorofilo energijos poslinkiai, o trijų pigmentų grupių:

B800, α -B850 ir β -B850 bakteriochlorofilų šuolių energijų poslinkių vidurkiai.

3.2.1 Bakteriochlorofilų žiedų daroma įtaka šuolių energijų poslinkiams

Visų pirma buvo įvertinta bakteriochlorofilų chlorino žiedų įtaka bakteriochlorofilų šuolių energijų vidurkių poslinkiams. Vidutiniai energijų poslinkiai kiekvienai žiedų grupei pateikti 2 lentelėje. Skaičiavimų metu aplinkos ekranavimo konstanta buvo prilyginta vienetui ($\epsilon_{eff} = 1,0$), o daliniai bakteriochlorofilų šuolio krūviai $q^{(1,0)}$ (1 lentelė) buvo sunormuoti, kad atitiktų eksperimentinius duomenis. B800 žiedo bakteriochlorofilų krūviams normavimo daugiklis buvo 0,732, o B850 žiedo bakteriochlorofilams — 0,81 [10]. Taip sunormavus šuolio krūvius, juose atsispindi ir dielektrinės aplinkos poveikis, todėl optinė dielektrinė konstanta taip pat buvo prilyginta vienetui ($\epsilon_{op} = 1,0$).

2 lentelė. Trijų bakteriochlorofilų grupių B800, α -B850 ir β -B850 vidutiniai energijų poslinkiai, atsirandantys dėl bakteriochlorofilų tarpusavio sąveikos, pateikiami vienetų tikslumu.

Sistemos komponentė:	ΔE_{B800}	$\Delta E_{\alpha-B850}$	$\Delta E_{\beta-B850}$
B800 žiedo bakteriochlorofilai	-9 cm^{-1}	11 cm^{-1}	-4 cm^{-1}
α -B850 žiedo bakteriochlorofilai	4 cm^{-1}	7 cm^{-1}	74 cm^{-1}
β -B850 žiedo bakteriochlorofilai	-3 cm^{-1}	104 cm^{-1}	2 cm^{-1}
B800 + B850 žiedų bakteriochlorofilai	-8 cm^{-1}	122 cm^{-1}	72 cm^{-1}

Kaip matyti iš 2 lentelės, B800 žiedo bakteriochlorofilų energijų vidurkių poslinkiams didelės įtakos nedaro nei B800 žiedo bakteriochlorofilai ($\Delta E_{B800/B800} = -9 \text{ cm}^{-1}$), nei B850 žiedo bakteriochlorofilai ($\Delta E_{\alpha-B850/B800} = 4 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{\beta-B850/B800} = -3 \text{ cm}^{-1}$). Taip pat B800 žiedo bakteriochlorofilų daroma įtaka B850 žiedo pigmentams yra beveik nejaučiama ($\Delta E_{B800/\alpha-B850} = 11 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{B800/\beta-B850} = -4 \text{ cm}^{-1}$). Šiek tiek kitokia situacija yra su B850 žiedo bakteriochlorofilais. Dėl jų tarpusavio išsidėstymo, poros bakteriochlorofilai (α -B850 ir β -B850) vienas kito energijų poslinkiams daro gana didelę $\Delta E_{\alpha-B850/\beta-B850} = 74 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{\beta-B850/\alpha-B850} = 104 \text{ cm}^{-1}$ įtaką, o to pačio žiedo bakteriochlorofilams stebima įtaka yra nereikšminga: $\Delta E_{\alpha-B850/\alpha-B850} = 7 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{\beta-B850/\beta-B850} = 2 \text{ cm}^{-1}$. Bendras energijų poslinkis, atsirandantis dėl bakteriochlorofilų žiedų daromos įtakos, B800 žiedui yra $\Delta E_{B800} = -8 \text{ cm}^{-1}$, α -B850 žiedui — $\Delta E_{\alpha-B850} = 122 \text{ cm}^{-1}$, β -B850 žiedui — $\Delta E_{\beta-B850} = 72 \text{ cm}^{-1}$. Tokie poslinkiai yra nesunkiai paaiškinami struktūriniu bakteriochlorofilų išsidėstymu: B800 žiedo bakteriochlorofilai yra išsidėstę dideliais ($\sim 20 \text{ \AA}$) atstumais ir nuo vienas kito ir nuo B850 žiedo bakteriochlorofilų, o B850 žiedo bakteriochlorofilų pozicijos yra arti ($\sim 9 \text{ \AA}$) vienas kito. Plačiau bakteriochlorofilų žiedų struktūra buvo aprašyta 1.2 skyrelyje.

3.2.2 Aminorūgščių, karotenoidų ir tirpiklio daroma įtaka šuolių energijų poslinkiams

Analizuojant baltymus sudarančių aminorūgščių įtaką žiedų energijoms, pirma atskirai buvo patikrinta trijų aminorūgščių įtaka: α -Histidino31, β -Histidino30, α -Karboksi-metionino. Šios amino-

rūgštys buvo išskirtos todėl, kad koordinuoja skirtingų žiedų bakteriochlorofilus (1.2 skyrelis). Toliau buvo įvertintos karotenoido (rodopino gliukozido), visų likusių α ir β baltymus sudarančių aminorūgščių ir tirpiklio (Lda — ličio diizopropilamido ir Lea — lauramino oksido) daromos įtakos. Gauti energijų poslinkiai pateikti 3 lentelėje.

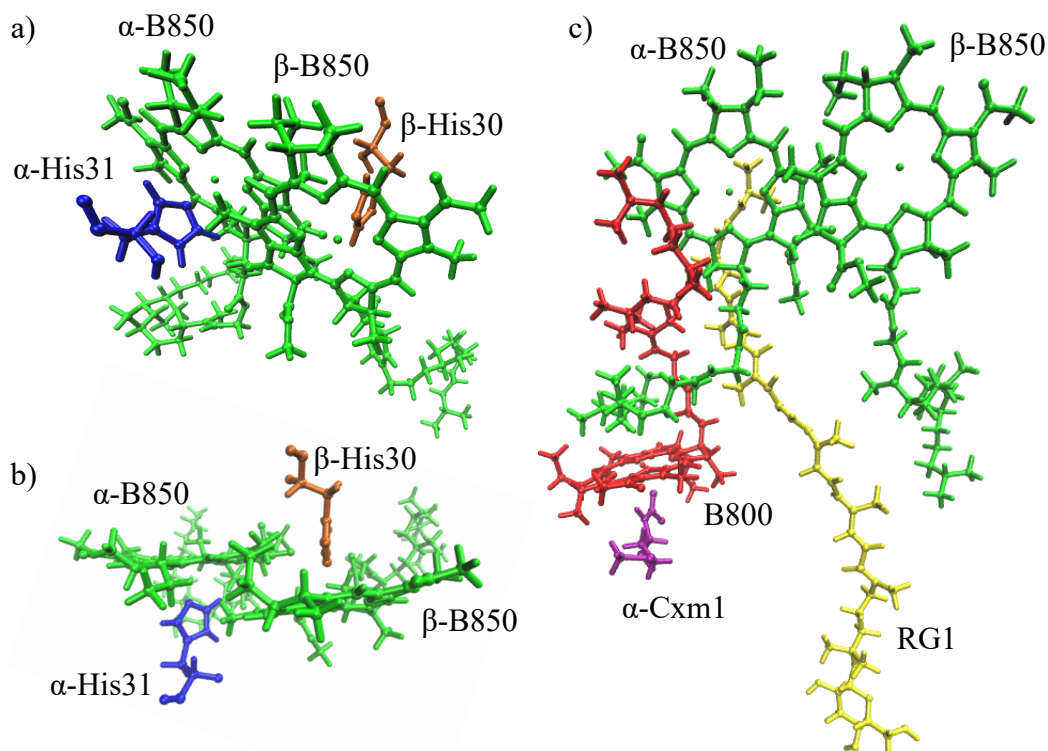
3 lentelė. Bakteriochlorofilus koordinuojančių aminorūgščių (α -Histidinas31, β -Histidinas30, α -Karboksilo–metioninas), karotenoido (Rodopino gliukozidas), kitų aminorūgščių bei tirpiklio (Lda+Lea) įtaka žiedų bakteriochlorofilų energijų vidurkių poslinkiams, vienetų tikslumu. Didžiausi poslinkiai kiekvienam žiedui paryškinti.

Sistemos komponentė:	ΔE_{B800}	$\Delta E_{\alpha-B850}$	$\Delta E_{\beta-B850}$	Sistemos komponentė:	ΔE_{B800}	$\Delta E_{\alpha-B850}$	$\Delta E_{\beta-B850}$
α -Histidinas31	3 cm ⁻¹	16 cm ⁻¹	-61 cm ⁻¹	Izoleucinas	32 cm ⁻¹	27 cm ⁻¹	-5 cm ⁻¹
β -Histidinas30	-1 cm ⁻¹	-60 cm ⁻¹	6 cm ⁻¹	Leucinas	-12 cm ⁻¹	-9 cm ⁻¹	-38 cm ⁻¹
α-Karboksilo–metioninas	83 cm⁻¹	0 cm ⁻¹	0 cm ⁻¹	Lizinas	90 cm⁻¹	11 cm ⁻¹	86 cm ⁻¹
Rodopino gliukozidas	-7 cm ⁻¹	14 cm ⁻¹	-12 cm ⁻¹	Fenilalaninas	-10 cm ⁻¹	-51 cm ⁻¹	-18 cm ⁻¹
Alaninas	48 cm ⁻¹	-113 cm ⁻¹	-28 cm ⁻¹	Prolinas	2 cm ⁻¹	7 cm ⁻¹	4 cm ⁻¹
Argininas	-48 cm ⁻¹	-1 cm ⁻¹	-1 cm ⁻¹	Serinas	3 cm ⁻¹	15 cm ⁻¹	11 cm ⁻¹
Asparaginas	-3 cm ⁻¹	0 cm ⁻¹	0 cm ⁻¹	Treoninas	-52 cm ⁻¹	24 cm ⁻¹	-6 cm ⁻¹
Asparto rūgštis	-64 cm ⁻¹	28 cm ⁻¹	1 cm ⁻¹	Triptofanas	7 cm ⁻¹	-195 cm⁻¹	-143 cm⁻¹
Glutaminas	18 cm ⁻¹	-4 cm ⁻¹	-14 cm ⁻¹	Tirozinas	11 cm ⁻¹	-70 cm⁻¹	-223 cm⁻¹
Glicinas	-6 cm ⁻¹	8 cm ⁻¹	-5 cm ⁻¹	Valinas	45 cm ⁻¹	-10 cm ⁻¹	-17 cm ⁻¹
Glutamo rūgštis	-130 cm⁻¹	62 cm ⁻¹	3 cm ⁻¹	Lda+Lea	15 cm ⁻¹	21 cm ⁻¹	-25 cm ⁻¹
Histidinas*	45 cm ⁻¹	-88 cm ⁻¹	-81 cm ⁻¹	visi+BChl**	60 cm ⁻¹	-203 cm ⁻¹	-439 cm ⁻¹

*Visų histidino aminorūgščių įtaka **Visų aminorūgščių, karotenoidų, tirpiklio bei bakteriochlorofilų žiedų įtaka

Panagrinėjus rezultatus, pateiktus 3 lentelėje, matyti, kad α -histidinas31 ir β -histidinas30 gana smarkiai pastumia nekoordinuojamų B850 bakteriochlorofilų energijas žemyn. Tai yra, α -histidino31 aminorūgštis daro $\Delta E_{\beta-B850/His31} = -61 \text{ cm}^{-1}$ įtaką β -B850 bakteriochlorofilų energijų vidurkiui, o β -histidino30 aminorūgštis stumia α -B850 bakteriochlorofilų mazginių energijų vidurkį žemyn per $\Delta E_{\alpha-B850/His30} = -60 \text{ cm}^{-1}$. Tai yra žymiai didesni bakteriochlorofilų šuolių energijų poslinkiai nei poslinkiai, atsirandantys dėl juos koordinuojančių aminorūgščių daromos įtakos: $\Delta E_{\alpha-B850/His31} = 16 \text{ cm}^{-1}$ α -B850 bakteriochlorofilui dėl α -histidino31 aminorūgšties ir $\Delta E_{\beta-B850/His30} = 6 \text{ cm}^{-1}$ β -B850 bakteriochlorofilui dėl β -histidino30 aminorūgšties. Tokia įtaka gali būti paaiškinta pažvelgus į histidino aminorūgščių ir B850 bakteriochlorofilų išsidėstymą (6 pav. (a), (b)). Nors šios aminorūgštys koordinuoja tam tikrus B850 žiedo poros bakteriochlorofilus būdamos $\sim 2 - 3 \text{ \AA}$ atstumu nuo jų magnio atomų, jos taip pat yra gana arti ($\sim 4 - 5 \text{ \AA}$) prie nekoordinuojamų bakteriochlorofilų. Tokia artima padėtis ir skirtinga pozicija koordinuojamų ir nekoordinuojamų pigmentų atžvilgiu ir nulemia gana netikėtus energijų poslinkius. α -Karboksilo-metionino aminorūgšties įtaka energijų poslinkiams pastebima tik koordinuojamiems B800 žiedo bakteriochlorofilams $\Delta E_{B800/Cx_{m1}} = 83 \text{ cm}^{-1}$ (6 pav., (c)),

o B850 bakteriochlorofilams, nuo kurių ji nutolusi gana dideliu atstumu ($\sim 20 - 22 \text{ \AA}$), daroma įtaka neįtampa.



6 pav. Bakteriochlorofilus koordinuojančių aminorūgščių bei karotenoido padėtis pigmentų atžvilgiu: histidinų (α -His31 — mėlyna spalva ir β -His30 — oranžinė) padėtis α -B850 ir β -B850 bakteriochlorofilų (žalia spalva) atžvilgiu iš šono (a) ir iš viršaus (b), α -karboksilo-metionino aminorūgšties (α -Cxm1 — violetinė spalva) padėtis prie B800 bakteriochlorofilo (raudona spalva) ir karotenoido (RG1, geltona spalva) padėtis trijų bakteriochlorofilų atžvilgiu (c). Padėtys pateiktos pradinio laiko momentu (0 ps).

Didžiausią postūmį, be α -karboksilo-metionino aminorūgšties ($\Delta E_{B800/Cxm1} = 83 \text{ cm}^{-1}$), B800 žiedo energijoms daro glutamo rūgštis ($\Delta E_{B800/Glu} = -130 \text{ cm}^{-1}$) ir lizino ($\Delta E_{B800/Lys} = 90 \text{ cm}^{-1}$) aminorūgštis. Bendras B800 žiedo bakteriochlorofilų energijos poslinkis (įskaitant ir bakteriochlorofilų žiedų daromą energijos poslinkį) nuo vakuomo energijos yra teigiamas $\Delta E_{B800} = 60 \text{ cm}^{-1}$. Didžiausią įtaką B850 bakteriochlorofilų energijoms daro neigiamos triptofano ($\Delta E_{\alpha-B850/Trp} = -195 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\beta-B850/Trp} = -143 \text{ cm}^{-1}$) ir tirozino ($\Delta E_{\alpha-B850/Tyr} = -70 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\beta-B850/Tyr} = -223 \text{ cm}^{-1}$) aminorūgštys. Visų kitų aminorūgščių daromi energijų poslinkiai tarpusavyje kompensuojasi, todėl galiniai B850 bakteriochlorofilų poslinkiai yra neigiami: $\Delta E_{\alpha-B850} = -203 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{\beta-B850} = -439 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Bakteriochlorofilų uodegų įtaka šuolių energijų poslinkiams

Didžioji dalis su bakteriochlorofilais susijusių skaičiavimų, ar tai būtų sistemos sužadinių tyrimas pasinaudojant struktūriniais parametrais [7, 10, 29], ar kvantinės chemijos metodais daromas pigmento optimizavimas [25], atliekami į skaičiavimus įtraukiant tik bakteriochlorofilų chlorino žiedus ir nekreipiant dėmesio į iš anglies ir vandenilio molekulių sudarytą uodegą (bakteriochlorofilo struktūra pateikta 5 pav.). Šio darbo metu buvo atlikti du skaičiavimai, skirti patikrinti, kokią įtaką energijų poslinkiams ir fliktuacijoms daro bakteriochlorofilų uodegos. Vienas skaičiavimas buvo atliktas tik su bakteriochlorofilų chlorinų galvomis (3 lentelė, visi+BChl** skaičiavimas). Antrojo skaičiavimo metu buvo atsižvelgta ir į bakteriochlorofilų uodegas. Visi pagrindinės būsenos bakteriochlorofilų galvų ir uodegų krūviai ($q^{(0,0)}$) buvo paimti iš AMBER paketo [27], o sužadintos būsenos ($q^{(1,1)}$) ir šuolio krūviai ($q^{(1,0)}$) buvo naudojami gauti TrEsp metodu (1 lentelė). Bakteriochlorofilų uodegų įtaka energijų poslinkiams pateikta 4 lentelėje.

4 lentelė. Aminorūgščių, karotenoidų, tirpiklio bei bakteriochlorofilų įtaka bakteriochlorofilų chlorino žiedų šuolių energijų poslinkiams, į skaičiavimus neįtraukiant (visi*+bakteriochlorofilų chlorinų žiedai) ir įtraukiant (visi*+bakteriochlorofilų chlorinų žiedai+uodegos) bakteriochlorofilų uodegas, pateikiama vienetų tikslumu.

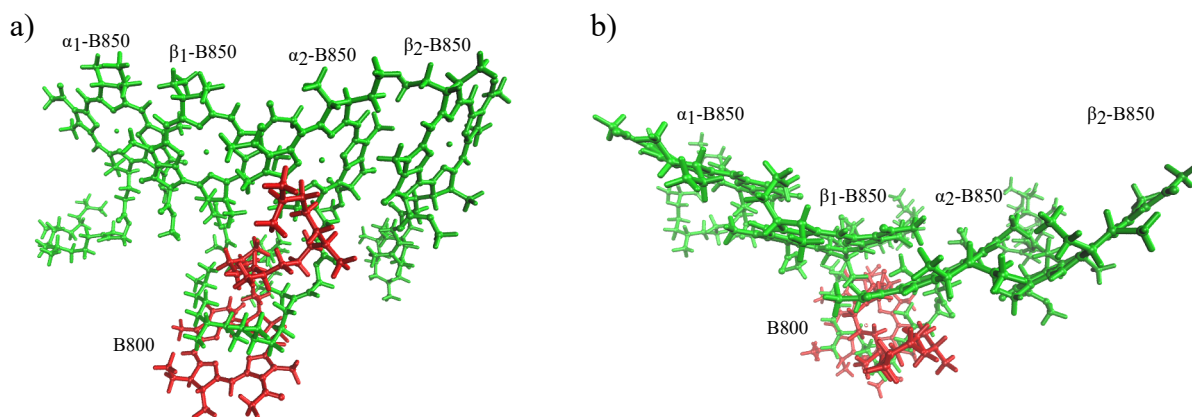
Sistemos komponentė:	ΔE_{B800}	$\Delta E_{\alpha-B850}$	$\Delta E_{\beta-B850}$
visi*+bakteriochlorofilų chlorinų žiedai	60 cm^{-1}	-203 cm^{-1}	-439 cm^{-1}
visi*+bakteriochlorofilų chlorinų žiedai+uodegos	27 cm^{-1}	-167 cm^{-1}	-439 cm^{-1}

*Visos aminorūgštys, karotenoidai ir tirpiklis

Bakteriochlorofilų uodegos didžiausią įtaką daro B800 žiedo energijoms ($\Delta E_{B800/uod} = -33 \text{ cm}^{-1}$), šiek tiek mažesnę α -B850 energijoms ($\Delta E_{\alpha-B850/uod} = 36 \text{ cm}^{-1}$) ir visai neturi įtakos β -B850 žiedo energijų vidurkių poslinkiams. Tokią įtaką galima paaiškinti pažiūrėjus į bakteriochlorofilų uodegų tarpusavio padėtis. Bakteriochlorofilų chlorino žiedų ir uodegų išsidėstymas pradiniu (0ps) laiko momentu iš šono ir iš viršaus pateiktas 7 paveikslėlyje. B800 bakteriochlorofilas yra arti abiejų B850 žiedo bakteriochlorofilų uodegų, o jo uodega yra šalia α -B850 bakteriochlorofilo chlorino žiedo, esančio toje pačioje komplekso komponentėje. Nuo β -B850 bakteriochlorofilo B800 bakteriochlorofilo uodega yra vidutiniškai yra nutolusi per $\sim 20 \text{ \AA}$, todėl daroma įtaka šio žiedo energijoms kompleksui judant kompensuojasi.

Yra žinoma, kad norint gauti tinkamą eksitoninių būsenų energijų suskilimą, skirtumas tarp α -B850 ir β -B850 pigmentų energijų ($\Delta E_{\alpha-B850,\beta-B850} = E_{\alpha-B850} - E_{\beta-B850}$) turėtų būti $\Delta E_{\alpha-B850,\beta-B850} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, o tarp B800 pigmentų ir α -B850, β -B850 pigmentų energijų vidurkio ($\Delta E_{B800,(\alpha-B850,\beta-B850)} = E_{B800} - (E_{\alpha-B850} + E_{\beta-B850})/2$) turėtų būti $\Delta E_{B800,(\alpha-B850,\beta-B850)} \approx 336 \text{ cm}^{-1}$ [10]. Žiedų bakteriochloro-

filų šuolių energijų poslinkiai (3 lentelė, visi+BChl** skaičiavimas), duoda patenkinamą bakteriochlorofilų žiedų energijų suskilimą: $\Delta E_{\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850}} \approx 236 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{\text{B800},(\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850})} \approx 380 \text{ cm}^{-1}$, lyginant jį su tikėtiniu gauti. Į skaičiavimus įtraukus uodegas, gaunami tokie tarpai tarp žiedų energijų: $\Delta E_{\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850}} = 272 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{B800},(\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850})} = 330 \text{ cm}^{-1}$. Lyginant su suskilimais, gautais neįtraukus uodegų ir su tikėtinais gauti suskilimais, uodegų įtaka yra gana svarbi ir neturėtų būti ignoruojama. Taip pat uodegų įtaka yra ganėtinai svarbi B850 žiedo šuolių energijų fliktuacijoms, kurios bus aptartos 3.3 skyrelyje.



7 pav. Dviejų B850 žiedo bakteriochlorofilo porų (α_1 -B850 ir β_1 -B850, α_2 -B850 ir β_2 -B850, žalia spalva) ir B800 bakteriochlorofilo (raudona spalva), esančio vienoje komponentėje su α_2 -B850 ir β_2 -B850 bakteriochlorofilais, uodegų tarpusavio išsidėstymas iš šono (a) ir iš viršaus (b), pradiniu laiko momentu (0 ps).

3.3 Žiedų bakteriochlorofilų šuolių energijų standartiniai nuokrypiai

B800 ir B850 bakteriochlorofilų žiedų šuolių energijų fliktuacijos, atsirandančios dėl bakteriochlorofilų elektrostatinės sąveikos su fliktuojančiomis aplinkos konformacijomis, buvo tirtos nagrinėjant pigmentų šuolių energijų standartinius nuokrypius. Pirmiausia, kaip ir energijų poslinkių atveju, visiems laiko momentams buvo skaičiuojami hamiltonianai, iš kurių po to buvo gaunami vidutiniai šuolių energijų poslinkiai bei standartiniai nuokrypiai nuo vidurkių:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}. \quad (27)$$

Čia x_1, x_2, \dots, x_N yra vieno bakteriochlorofilo šuolio energijų vertės skirtingais laiko momentais, $\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ yra šuolio energijų vidurkis, o N yra molekulinės dinamikos laiko momentų skaičius. Taip įvertinant energijų fliktuacijas buvo charakterizuota, dėl kurių aplinkos komponentių įtakos (bakte-

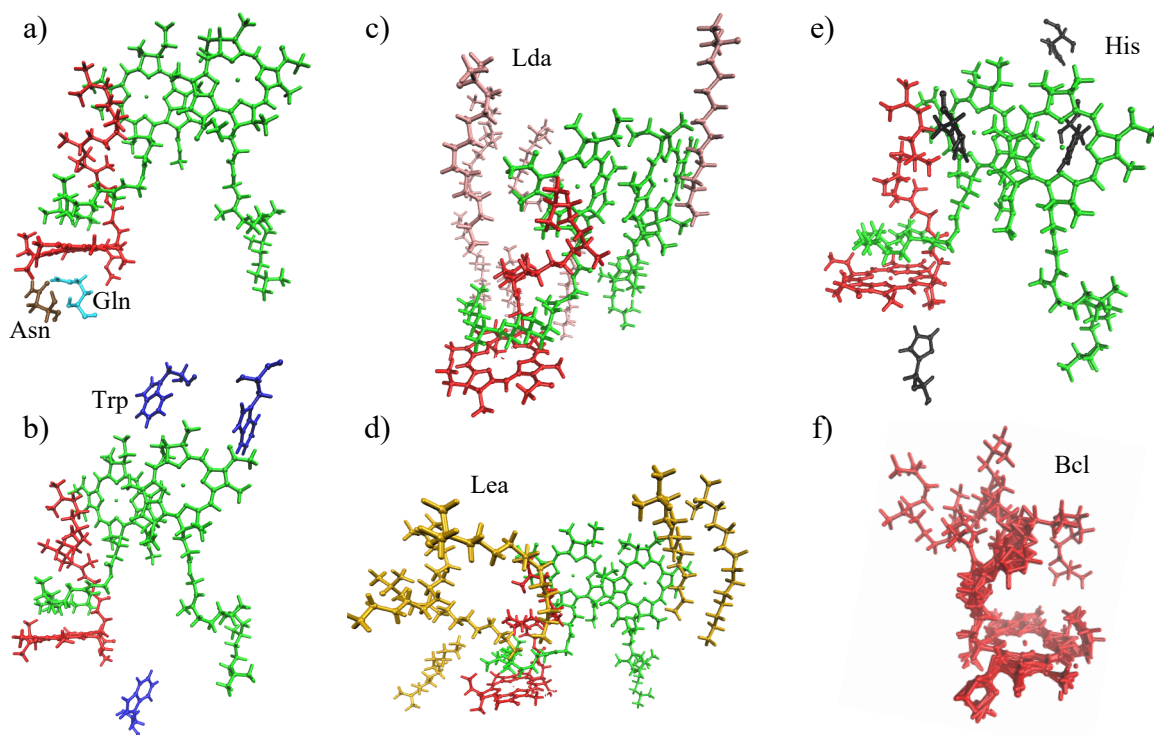
riochlorofilų chlorino žiedų, uodegų, aminorūgščių, karotenoidų ar tirpiklio), žiedų energijos labiausiai svyruoja. Gauti rezultatai, vieno ženklų po kabelio tikslumu, pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Bakteriochlorofilų žiedų (B800, α -B850, β -B850) šuolių energijų standartiniai nuokrypiai (vieno ženklų po kabelio tikslumu), atsirandantys dėl bakteriochlorofilų sąveikos su sistemos komponentėmis: kitais bakteriochlorofilais, koordinuojančiomis aminorūgštimis (α -Histidinas31, β -Histidinas30, α -Karboksilo–metioninas), karotenoidais (Rodopino gliukozidas), kitomis aminorūgštimis bei tirpikliu (Lda+Lea). Stipriausios įtakos kiekvienam žiedui paryškintos.

Sistemos komponentė:	σ_{B800}	$\sigma_{\alpha-B850}$	$\sigma_{\beta-B850}$	Sistemos komponentė:	σ_{B800}	$\sigma_{\alpha-B850}$	$\sigma_{\beta-B850}$
BChl chlorino žiedai	1, 2 cm ⁻¹	13, 4 cm ⁻¹	1, 0 cm ⁻¹	Histidinas*	6, 1 cm ⁻¹	11, 2 cm⁻¹	17, 2 cm⁻¹
BChl žiedai + uodegos	5, 1 cm ⁻¹	15, 3 cm⁻¹	17, 5 cm⁻¹	Izoleucinas	4, 8 cm ⁻¹	1, 8 cm ⁻¹	2, 3 cm ⁻¹
α -Histidinas31	0, 3 cm ⁻¹	8, 3 cm ⁻¹	5, 6 cm ⁻¹	Leucinas	3, 1 cm ⁻¹	2, 9 cm ⁻¹	2, 4 cm ⁻¹
β -Histidinas30	0, 3 cm ⁻¹	8, 3 cm ⁻¹	5, 6 cm ⁻¹	Lizinas	15, 2 cm ⁻¹	6, 9 cm ⁻¹	10, 5 cm ⁻¹
α -Karboksilo–metioninas	31, 3 cm ⁻¹	0, 4 cm ⁻¹	0, 5 cm ⁻¹	Fenilalaninas	2, 5 cm ⁻¹	4, 5 cm ⁻¹	4, 0 cm ⁻¹
Rodopino gliukozidas	4, 6 cm ⁻¹	7, 5 cm ⁻¹	3, 0 cm ⁻¹	Prolinas	0, 7 cm ⁻¹	0, 8 cm ⁻¹	1, 3 cm ⁻¹
Alaninas	7, 9 cm ⁻¹	7, 2 cm ⁻¹	8, 5 cm ⁻¹	Serinas	0, 5 cm ⁻¹	1, 1 cm ⁻¹	1, 3 cm ⁻¹
Argininas	14, 1 cm ⁻¹	0, 3 cm ⁻¹	0, 5 cm ⁻¹	Treoninas	9, 6 cm ⁻¹	2, 9 cm ⁻¹	4, 7 cm ⁻¹
Asparaginas	40, 4 cm⁻¹	0, 5 cm ⁻¹	0, 2 cm ⁻¹	Triptofanas	0, 7 cm ⁻¹	18, 6 cm⁻¹	11, 8 cm⁻¹
Asparto rūgštis	32, 4 cm ⁻¹	1, 6 cm ⁻¹	2, 0 cm ⁻¹	Tirozinas	2, 6 cm ⁻¹	6, 1 cm ⁻¹	10, 6 cm ⁻¹
Glutaminas	49, 3 cm⁻¹	1, 2 cm ⁻¹	1, 4 cm ⁻¹	Valinas	3, 4 cm ⁻¹	2, 6 cm ⁻¹	4, 1 cm ⁻¹
Glicinas	3, 8 cm ⁻¹	1, 3 cm ⁻¹	1, 9 cm ⁻¹	Lda+Lea	45, 4 cm⁻¹	8, 8 cm ⁻¹	10, 1 cm ⁻¹
Glutamo rūgštis	22, 9 cm ⁻¹	3, 9 cm ⁻¹	4, 6 cm ⁻¹	visi**	59, 5 cm ⁻¹	24, 7 cm ⁻¹	25, 8 cm ⁻¹

*Visų histidino aminorūgščių įtaka **Bakteriochlorofilai ir jų uodegos, aminorūgštys, karotenoidai bei tirpiklis

Išnagrinėjus 5 lentelės duomenis, galima nustatyti sistemos komponentes, sukeliančias stipriausias kiekvieno žiedo bakteriochlorofilų šuolių energijų fluktuacijas. Didžiausios B800 žiedo energijų fluktuacijos atsiranda dėl elektrostatinės sąveikos su asparagino ($\sigma_{B800/Asn} = 40, 4 \text{ cm}^{-1}$) ir glutamino ($\sigma_{B800/Gln} = 49, 3 \text{ cm}^{-1}$) aminorūgštimis bei naudojamu tirpikliu — ličio diizopropilamido ir lauramino oksido mišiniu — ($\sigma_{B800/Lda+Lea} = 45, 4 \text{ cm}^{-1}$). α -B850 ir β -B850 žiedų energijų svyravimams didžiausią įtaką daro histidino ($\sigma_{\alpha-B850/His} = 11, 2 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{\beta-B850/His} = 17, 2 \text{ cm}^{-1}$) ir triptofano ($\sigma_{\alpha-B850/Trp} = 18, 6 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{\beta-B850/Trp} = 11, 8 \text{ cm}^{-1}$) aminorūgštys bei bakteriochlorofilų uodegos ($\sigma_{\alpha-B850/uod} = 15, 3 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{\beta-B850/uod} = 11, 8 \text{ cm}^{-1}$). Tokias tendencijas nesunku paaiškinti pasižiūrėjus į stipriausias fluktuacijas sukeliančių komponentių pozicijas bakteriochlorofilų atžvilgiu: 8 paveikslėlis. (a) asparagino (Asp) ir glutamino (Gln) aminorūgštys; (b) triptofano (Trp) aminorūgštis; (c) ir (d) artimiausiai esančios tirpiklio molekulės (Lda — ličio diizopropilamidas ir Lea — lauramino oksidas); (e) artimiausios histidino (His) aminorūgštys; (f) įvairios keturių B800 bakteriochlorofilų uodegų konformacijos 1000 ps laiko momentu.



8 pav. Didžiausią įtaką pigmentų mazginių energijų svyravimams darančių aplinkos komponentių padėtis bakteriochlorofilų (B800 — raudona spalva, B850 — žalia spalva) atžvilgiu: asparagino (Asp — ruda spalva) ir glutamino (Gln — žydra spalva) (a); triptofano (Trp — mėlyna spalva) (b); tirpiklio molekulių (Lda — rusva spalva ir Lea — gelsva spalva) ((c), (d)); histidino (His — juoda spalva) (e). Visų šių komponentių išsidėstymai pateikti pradiniu laiko momentu (0ps). Keturių B800 bakteriochlorofilų uodegų konformacijos 1000ps laiko momentu pavaizduotos (f) dalyje. Bakteriochlorofilų chlorinų žiedai buvo sutapatinti norint atkreipti dėmesį į uodegų išsikraipymus.

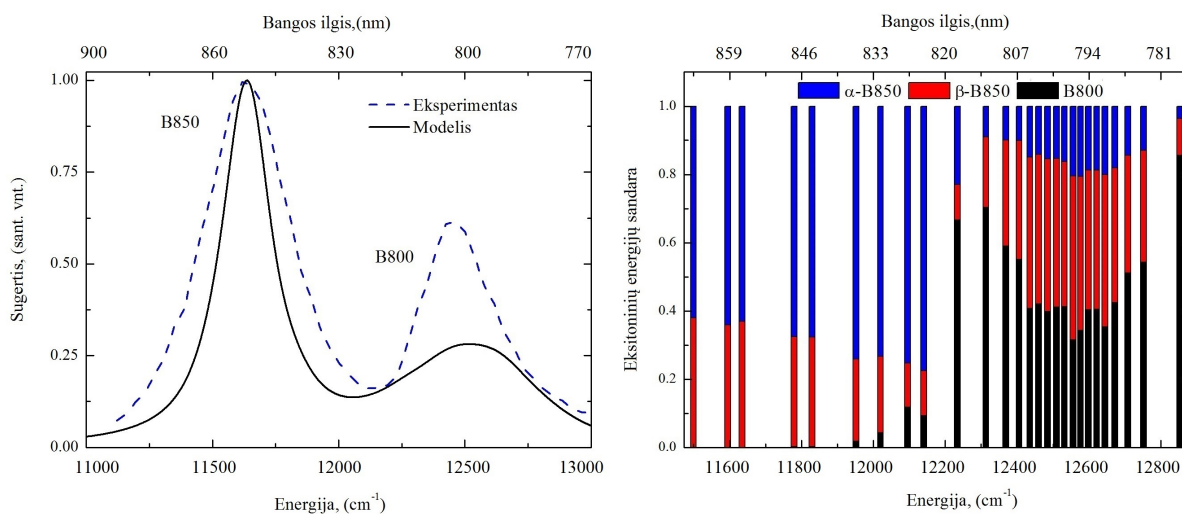
Įdomu pastebėti, kad asparagino ir glutamino aminorūgštys nedaro didelės įtakos B800 žiedo bakteriochlorofilų energijų poslinkiams ($\Delta E_{B800/Asn} = -3 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{B800/Gln} = 18 \text{ cm}^{-1}$), tačiau kartu su tirpiklio molekulėmis jos sukelia stipriausias energijų fliuktuacijas B800 žiede. Taip pat labai įdomus bakteriochlorofilų uodegų poveikis β -B850 bakteriochlorofilų šuolių energijų fliuktuacijoms, nes šių bakteriochlorofilų energijų poslinkiams uodegų įtaka buvo nepastebima (žiūrėti 4 lentelę). Tokį poveikį galima pabandyti paaiškinti B800 bakteriochlorofilų uodegų išsikraipymu bakteriochlorofilams sąveikaujant su juos supančia aplinka (8 pav., (f)). Nors uodegų įtaka β -B850 žiedo pigmentų energijų poslinkiams laikui bėgant kompensuojasi, energijų fliuktuacijos, atsirandančios dėl sąveikos su skirtingomis B800 žiedų uodegų konformacijomis, yra gana reikšmingos.

Įvertinus visų sistemos komponentių įtakas bakteriochlorofilų žiedų energijų fliuktuacijoms, galima pastebėti, kad B800 bakteriochlorofilų mazginių energijų poslinkių standartinis nuokrypis yra daugiau nei dvigubai didesnis už B850 žiedo bakteriochlorofilų energijų standartinį nuokrypį nuo vi-

dutinės vertės: $\sigma_{B800} = 59,5 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\alpha-B850} = 24,7 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{\beta-B850} = 25,8 \text{ cm}^{-1}$. Tokios žiedų energijų fliuktuacijos prieštarauja eksperimentuose matomiems B800 ir B850 žiedų sugerties smailių pločiams pusės maksimumo aukštyje: $\sigma_{B800} = 353,9 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{B850} = 387,8 \text{ cm}^{-1}$ [9], kurie sufleruoja, kad B800 žiedo mazginių energijų standartinis nuokrypis turėtų būti mažesnis už B850 žiedo mazginių energijų standartinį nuokrypį.

Iki šiol atliktoje energijų analizėje nebuvo atsižvelgta į vandenilinius ryšius bei aplinkos ekranavimą, tačiau prieš įvertinant vandenilinių ryšių daromą įtaką šuolių energijų poslinkiams ir fliuktuacijoms bei įvedant aplinkos ekranavimo funkcijas, visų pirma buvo išanalizuoti LH2 komplekso eksperimentinio ir teorinio sugerties spektrų smailių parametrai bei eksitoninių būsenų delokalizacija bakteriochlorofilų žieduose (9 pav.). Iš eksperimento gautos B800 ir B850 smailių pozicijos ir pločiai pusės maksimumo aukštyje ($\bar{\sigma}$) yra tokie: $E_{B800} = 12483 \text{ cm}^{-1}$ ir $E_{B850} = 11633 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\sigma}_{B800} = 353,9 \text{ cm}^{-1}$ ir $\bar{\sigma}_{B850} = 387,8 \text{ cm}^{-1}$. Eksperimentinis sugerties spektras pritaikytas iš LH2 kristalinę struktūrą aprašančios publikacijos [9]. Teorinės spektroskopijos metodais suskaičiuoto spektro smailių pozicijos ir išplitimai buvo gauti tokie: $E_{B800} = 12517 \text{ cm}^{-1}$ ir $E_{B850} = 11636 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\sigma}_{B800} = 537,9 \text{ cm}^{-1}$ ir $\bar{\sigma}_{B850} = 229,8 \text{ cm}^{-1}$. Teoriniuose skaičiavimuose bakteriochlorofilų vakuomo energija buvo $E_0 = 12500 \text{ cm}^{-1}$, o sugerties spektro Lorencio funkcijos plotis $\gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ (plačiau apie sugerties spektro skaičiavimą aprašyta 2.5 skyriuje).

Devynių žemiausios energijos eksitoninių būsenų sandara (9 pav., dešinėje) nurodo, kad eksitoninė B850 būseną, kurios energija yra ties $E_{B850} = 11636 \text{ cm}^{-1}$, didžiąja dalimi yra delokaluota B850 žiede, o B800 smailei, esančiai ties $E_{B800} = 12517 \text{ cm}^{-1}$ energija, įtakos turi visų trijų bakteriochlorofilų žiedų mazginės būsenos. Žinant bakteriochlorofilų žiedų mazginių būsenų fliuktuacijas, atsirandančias dėl sąveikos su aplinka (5 lentelė), nesunku paaiškinti, kodėl, lyginant su eksperimentiškai gautu spektru, iš struktūros suskaičiuoto spektro B850 smailė turi per mažą linijos plotį, o B800 sugerties smailė yra per daug išplitusi. Taip yra todėl, kad mažiau išplitusi B850 smailė atsiranda dėl eksitoninių būsenų, kurios yra lokalizuotos žiede, kuriame šuolio energijų fliuktuacijos yra mažesnės, o B800 smailės išplitimui įtaką daro didelės B800 žiedo fliuktuacijos. Atsižvelgiant į tokius pastebėjimus, 3.4 ir 3.5 skyriuose bus aptarta vandenilinių ryšių ir aplinkos ekranavimo efektų reikšmė teoriniams skaičiavimams.



9 pav. Šviesos surinkimo komplekso sugerties spektrai, gauti pasinaudojus modeliu (juoda ištinė linija) ir eksperimentiškai [9] (mėlyna brūkšninė linija), sunormuoti į vienetą (kairėje). Dešinėje pateikta bakteriochlorofilų žiedų (α -B850 mėlyna, β -B850 raudona ir B800 juoda) eksitoninių būsenų sandara (delokalizacija per bakteriochlorofilų žiedus). Paveikslėlių abscisių ašys nurodo sistemos eksitoninių būsenų energijas atvirkštiniais centimetrais (cm^{-1}), viršutinės ašys — energijas atitinkančius bangos ilgius (nm).

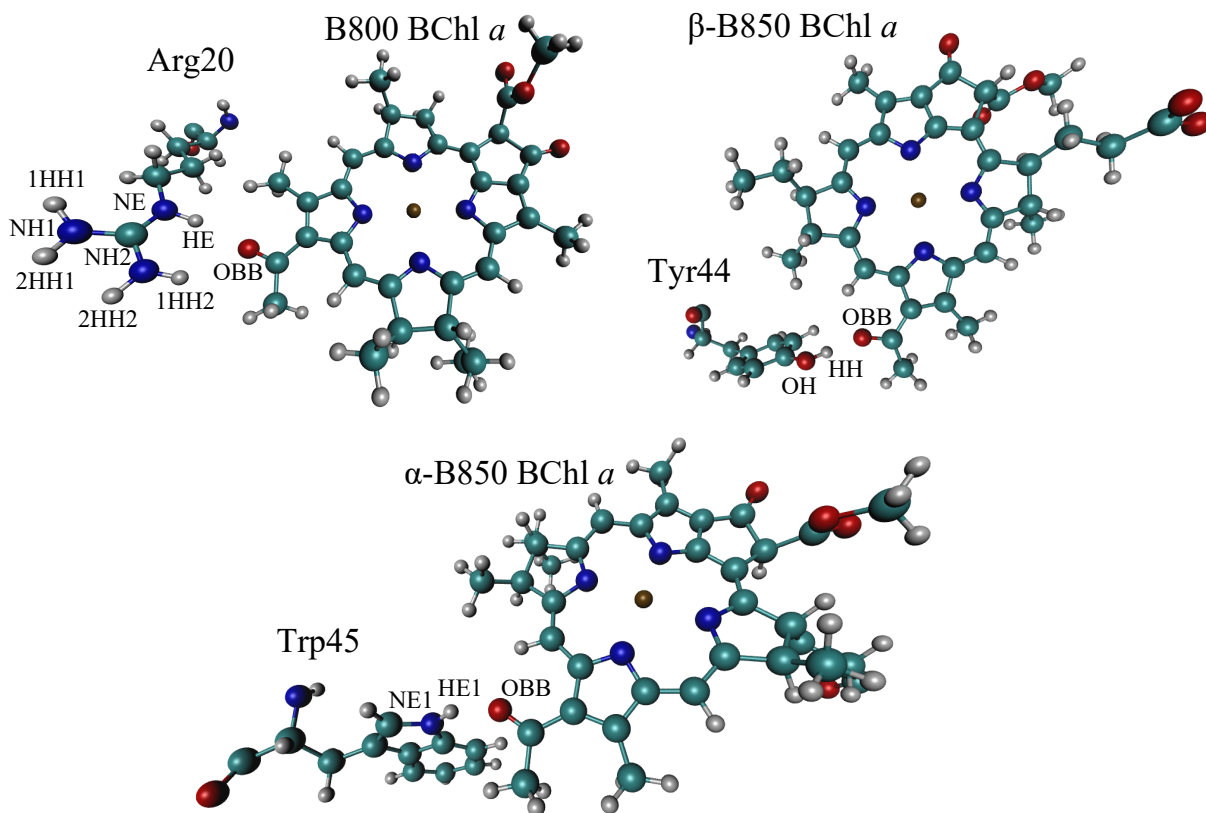
3.4 Vandenilinių ryšių įtaka

Pagal vandenilinio ryšio apibrėžimą, vandenilinis ryšys tarp dviejų atomų X ir Y ($X - H \cdots Y - Z$, čia trys taškai žymi vandenilinį ryšį) suformuojamas tada, kuomet atstumas tarp šių atomų yra mažesnis už jų Van der Valso spindulių sumą. Atomo Van der Valso spindulys aprašo sferą, kurią užima kiekvienas atomas. Cheminiams ryšiams susiformavus, šios sferos persikloja. X – H žymi vandenilinio ryšio donorą, o akceptorius gali būti atomas Y arba chemiškai sąveikaujantis molekulės fragmentas Y – Z. Tačiau toks Van der Valso kriterijus galioja tik itin stipriems vandeniliniams ryšiams, todėl dažniausiai yra laikoma, kad vandenilinis ryšys susidaro tuomet, kai atstumas tarp donoro atomo (X) vandenilio H ir akceptoriaus atomo Y yra mažesnis už jų Van der Valso spindulių sumą [30].

Šviesos surinkimo komplekse II vandeniliniai ryšiai susiformuoja tarp: α -B850 bakteriochlorofilų deguonies atomų (α -B850-OBB) ir triptofano aminorūgšties azoto (NE1) vandenilio (α -Trp45-HE1); β -B850 bakteriochlorofilų deguonies atomų (β -B850-OBB) ir tirozino aminorūgšties deguonies (OH) vandenilio (β -Tyr44-HH); B800 bakteriochlorofilų deguonies atomų (B800-OBB) ir arginino aminorūgšties azoto molekulių (NE ir NH2) vandenilių (β -Arg20-HE, β -Arg20-1HH2 ir β -Arg20-2HH2) [8]. Prie B800 žiedo bakteriochlorofilų vandenilinių ryšių buvo dar pridėti du galimi vandeniliniai ryšiai tarp deguonies (B800-OBB) ir arginino aminorūgšties azoto (NH1) molekulės vandenilių (β -Arg20-1HH1 ir β -Arg20-2HH1). Šie ryšiai buvo pridėti dėl savo artimos pozicijos bakteriochloro-

rofilo deguonies atžvilgiu (10 pav.).

Atomų Van der Valso spinduliai buvo paimti iš gautų molekulinės dinamikos rezultatų. Deguonies Van der Valso spindulys buvo $r_O = 1,48 \text{ \AA}$, triptofano, arginino ir tirozino vandenilių Van der Valso spinduliai buvo $r_H = 0,53 \text{ \AA}$. Vandeniliniai ryšiai buvo įskaitomi kaip mazginių energijų poslinkiai, jeigu atstumas tarp B850 ir B800 žiedų bakteriochlorofilų ir atitinkamų vandenilių buvo mažesnis už $2,01 \text{ \AA}$.



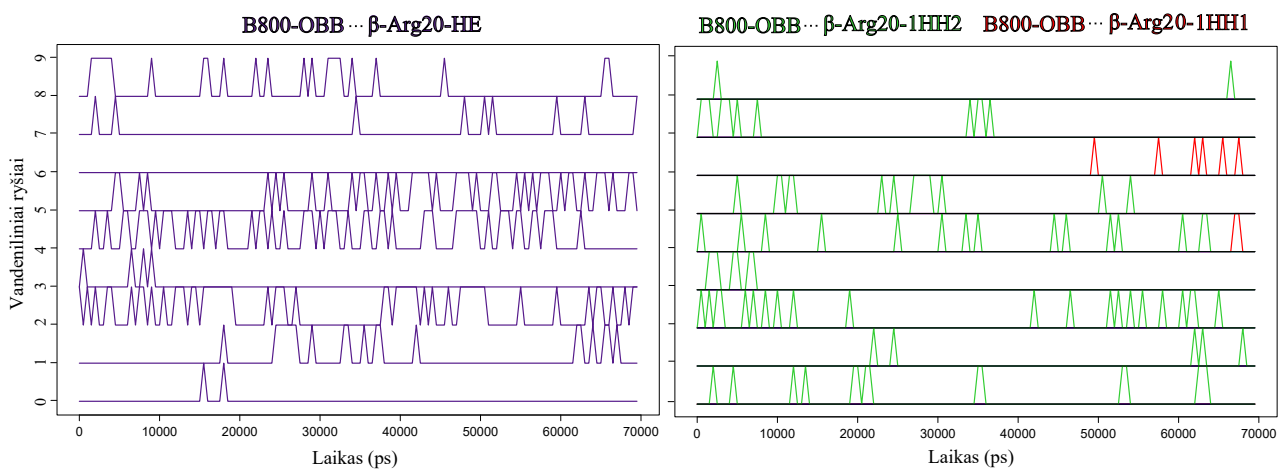
10 pav. Bakteriochlorofilų ir aminorūgščių (arginino (Arg20), tirozino (Tyr44) ir triptofano (Trp45)), sudarančių vandenilinius ryšius, išsidėstymas pradiniu molekulinės dinamikos laiko momentu (0ps).

Iš eksperimentinių matavimų yra žinomi LH2 komplekso eksitoninių būsenų poslinkiai, atsirandantys dėl vandenilinių ryšių formavimosi. Tokių eksperimentų metu būna užauginami šviesos surinkimo kompleksai–mutantai, kurių vandenilinius ryšius formuojančios aminorūgštys (argininas, tirozinas, triptofanas) yra pakeičiamos kitomis aminorūgštimis. Įvykdžius tokią mutaciją yra visiškai nutraukiamas vandenilinis ryšys; taip stebima ryšio įtaką eksitoninėms būsenų energijoms. Taip pakeitus arginino aminorūgštį kitomis: leucino, glutamo, lizino ar histidino aminorūgštimis, B800 sugerties maksimumas slenkasi į didesnių energijų pusę nuo 800 nm (12500 cm^{-1}) iki $\sim 790 \text{ nm}$ (12658 cm^{-1}). Pakeitus argininą asparagino aminorūgštimi, yra stebimas poslinkis iki $\sim 780 \text{ nm}$ (12820 cm^{-1}) [11]. Pakeitus tirozino aminorūgštį fenilalaninu, sugerties maksimumas ties 850 nm (11765 cm^{-1}) pasislen-

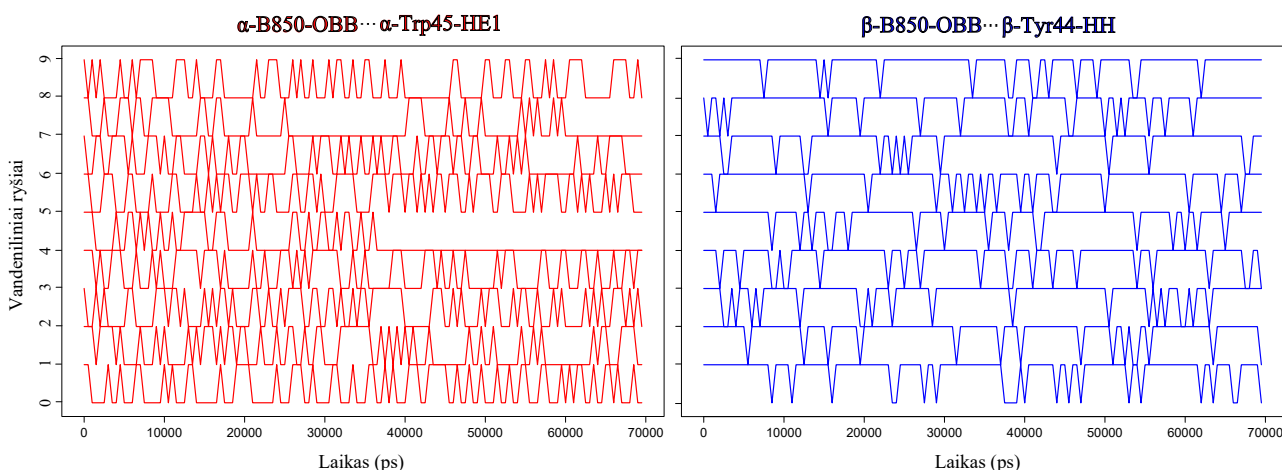
ka iki 838 nm (11933 cm^{-1}) [12]. Taigi, vandeniliniams ryšiams susiformavus, eksitoninės žiedų būsenų energijos mažėja, tačiau eksperimentiškai stebimi sugerties smailių poslinkiai nėra lygūs mazginių energijų poslinkiams, kurie lieka nežinomi ir gali būti naudojami kaip modelio parametrai ΔE_H . Taip pat, vis dar lieka neaišku, kiek eksperimentiškai matomiems poslinkiams įtakos daro vandenilinio ryšio praradimas, o kiek elektrostatinis poslinkis, atsirandantis pasikeitus prie bakteriochlorofilo esančiai aminorūgščiai. Šiame darbe tarsime, kad energijų poslinkis, atsirandantis dėl vandenilinio ryšio tarp α -B850 bakteriochlorofilų ir triptofano aminorūgšties yra toks pats, kaip ir poslinkis, atsirandantis dėl ryšio tarp β -B850 bakteriochlorofilų ir tirozino aminorūgšties.

Kadangi vandeniliniai ryšiai priklauso nuo atstumo tarp atomų, šviesos kompleksui judant, jie gali susidaryti ir nutrūkti. Toks vandenilinių ryšių formavimasis B800 ir B850 žiedų bakteriochlorofilams nuo 0 ps iki 70000 ps, kas 500 ps, pavaizduotas 11 ir 12 paveikslėliuose. „Pirmojo“ iš devynių B800, α -B850 ir β -B850 bakteriochlorofilų „ryšio vertė“, jei vandenilinis ryšys suformuojamas, yra vienetą, jei nesuformuojamas — nulis. Likusių bakteriochlorofilų šios vertės yra atitinkamai pastumtos per vienetą. Tai yra, jei antrasis bakteriochlorofilas suformuoja vandenilinį ryšį, jo „ryšio vertė“ yra dvejetas, jei ryšys nesuformuojamas — vienetą. Tokia pat vaizdavimo sistema pritaikyta likusiems bakteriochlorofilams.

B800 žiedo bakteriochlorofilai iš penkių galimų vandenilinių ryšių sudaro tik tris ryšius: B800-OBB... β -Arg20-HE; ... β -Arg20-1HH2; ... β -Arg20-1HH1 (11 pav.). Įdomu tai, kad ryšys tarp B800 bakteriochlorofilų ir β -Arg20-1HH1 vandenilio susiformuoja tik nutrūkus ryšiui su β -Arg20-HE ir β -Arg20-1HH2 vandeniliais. Taip yra todėl, kad šie vandeniliai yra kitoje arginino aminorūgšties pusėje nei β -Arg20-1HH1 vandenilis (10 pav.), todėl suformuoti pastarąjį ryšį galima tik arginino molekulei pakankamai pasisukus ir pakeitus savo poziciją B800 bakteriochlorofilo atžvilgiu.



11 pav. Devynių B800 žiedo bakteriochlorofilų vandenilinių ryšių formavimasis laiko tarpe nuo $t = 0$ ps iki $t = 70000$ ps. Ryšio nutrūkimą pirmajam bakteriochlorofilui rodo nulis, ryšio susiformavimą — vienetą. Visi kiti B800 žiedo bakteriochlorofilai atitinkamai pastumti per vienetą. Grafikas kairėje demonstruoja B800-OBB... β -Arg20-HE vandenilinių ryšių, grafikas dešinėje — B800-OBB... β -Arg20-1HH2 (žalia spalva) ir B800-OBB... β -Arg20-1HH1 (raudona spalva) ryšius.



12 pav. Devynių α -B850 (kairėje) ir devynių β -B850 (dešinėje) bakteriochlorofilų vandenilinių ryšių formavimasis laiko tarpe nuo $t = 0$ ps iki $t = 70000$ ps. Ryšio nutrūkimą pirmajam bakteriochlorofilui rodo nulis, ryšio susiformavimą — vienetą. Visi kiti α -B850 ir β -B850 žiedo bakteriochlorofilai atitinkamai pastumti per vienetą.

Vandenilinių ryšių susiformavimas tarp devynių α -B850 ir devynių β -B850 bakteriochlorofilų taip pat turi įdomių dėsningumų. Ryšiai tarp α -B850-OBB... α -Trp45-HE1 susidaro ir nutrūksta gana intensyviai, o ryšiai tarp β -B850-OBB... β -Tyr44-HH beveik visą stebimą laiko tarpą yra suformuoti (12 pav.). Taip yra dėl to, kad triptofano aminorūgštis nuo α -B850 bakteriochlorofilų yra nutolusi atstumu, labai artimu vandenilinio ryšio atstumui ($\sim 2,0 \text{ \AA}$), o tirozino aminorūgštis yra šiek tiek arčiau prie β -B850 bakteriochlorofilų ($\sim 1,5 \text{ \AA}$). Aminorūgštims virpant dėl sąveikos su aplinka, virpesių įtaka vandenilinių ryšių formavimuisi labiau jaučiama toliau esantiems bakteriochlorofilams.

3.5 Aplinkos ekranavimo efektai

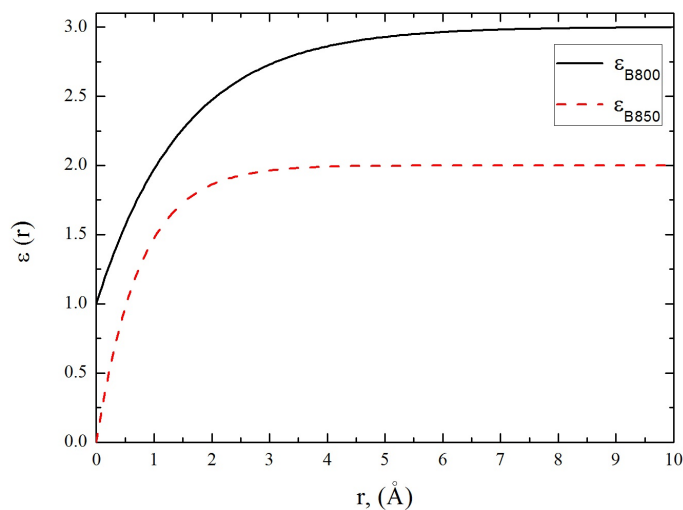
Aprašant tokias dideles molekulių sistemas kaip LH2, skirtingų aplinkos elementų įnašas į Kulo-
ninės sąveikos ekranavimą pasidaro gana sudėtingas ir nebegali būt aprašomas viena konstanta visoje
komplekso erdvėje. Nors iki šiol buvo bandymų aprašyti aplinkos ekranavimą universalia eksponenti-
ne funkcija, pasirodė, kad aplinkos sukeliama efektai visų pirma gana stipriai priklauso nuo pasirinkto
šviesos surinkimo komplekso [13]. Taip pat paaiškėjo, kad ekranavimui didesnę įtaką daro ne at-
stumas tarp atomų, o pigmentų tarpusavio pozicija ir tarp pigmentų esančios dielektrinės aplinkos
savybės [31].

Šiame darbe buvo parinktos dvi aplinkos ekranavimo funkcijos, atskirai B800 žiedo ir B850 žiedo
bakteriochlorofilams. Motyvacija parinkti dvi skirtingas funkcijas atsirado įvertinus žiedų pigmentų
pozicijas tarpusavio ir komplekso aplinkos atžvilgiu. Kadangi B800 žiedas yra išsidėstęs komplekso
„viršuje“, arčiau baltymų N–pusės, o B850 žiedo pozicija yra arčiau baltymų C–pusės, komplekso
„apačioje“ (1 pav.), dielektrinės aplinkos daroma įtaka žiedų bakteriochlorofilams turėtų būti skirtinga.

Ekranavimo funkcijoms aprašyti buvo pasirinkta bedimensinė eksponentinė funkcija:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0 - Ae^{-r/r_0}.$$

Čia ε_0 yra elektrostatinės sąveikos ekranavimo konstanta esant tolimiems atstumams r tarp atomų, o
konstantos r_0 ir A nulemia eksponentinės funkcijos statumą. Tokios eksponentinės funkcijos buvo nau-
dojama vietoje ε_{eff} ir ε_{opt} konstantų, mazginių energijų ir rezonansinių sąveikų skaičiavime, (11) ir
(22) formulėse. Taip pat svarbu paminėti, kad taip skaičiuojant rezonansinės sąveikos elementus, šuo-
lio krūvių nebereikia normuoti. Funkcijos parametrai kiekvienam žiedui buvo parinkti pagal 5 lentelės
duomenis, stengiantis nuslopinti komplekso konformacinių būsenų daromą įtaką B800 žiedo pigmento
šuolių energijų fliuktuacijoms, o B850 žiedui susilpninti aplinkos poveikį tiek, kad būtų galima įvesti
dėl vandenilinių ryšių atsirandančius neigiamus šuolių energijos postūmius. B800 ir B850 žiedams
buvo parinkti tokie ekranuojančių funkcijų parametrai: $\varepsilon_{0,B800} = 3,0$, $A_{B800} = 2,0$, $r_{0,B800} = 1,5 \text{ \AA}$ ir
 $\varepsilon_{0,B850} = 2,0$, $A_{B850} = 2,0$, $r_{0,B850} = 1,5 \text{ \AA}$. Parametrų vertės buvo derinamos su galimais mazginių
energijų poslinkiais, atsirandančiais dėl vandenilinių ryšių trūkinėjimo. Ekranavimo funkcijų forma
pavaizduota 13 paveikslėlyje.



13 pav. Skirtingų aplinkos ekranavimo funkcijų $\varepsilon(r)$ priklausomybė nuo atstumo tarp atomų r (Å) B800 žiedui (ε_{B800} , ištisinė linija) ir B850 žiedui (ε_{B850} , brūkšninė linija).

Toliau, pasinaudojant iš literatūros [11, 12] žinomais vandenilinių ryšių sukeliama sugerties smailių poslinkiais bei derinant sugerties spektrą su eksperimentiniu sugerties spektru, B800 žiedo bakteriochlorofilams buvo parinkti $\Delta E_{H,B800} = -80 \text{ cm}^{-1}$, o B850 žiedo bakteriochlorofilams — $\Delta E_{H,B850} = -220 \text{ cm}^{-1}$ mazginių energijų poslinkiai, atsirandantys dėl vandenilinių ryšių formavimosi. Ekspontinės ekranavimo funkcijos $\varepsilon(r)$ ir vandenilinių ryšių įtaka bakteriochlorofilų žiedų mazginių energijų vidurkiams ir jų standartiniams nuokrypiams pateikiama 6 lentelėje.

6 lentelė. Ekspontinės ekranavimo funkcijos $\varepsilon(r)$ ir vandenilinių ryšių įtaka bakteriochlorofilų žiedų (B800, α -B850 ir β -B850) energijų vidurkiams (vienetų tikslumu) ir jų standartiniams nuokrypiams (vieno ženklų po kablelio tikslumu).

Skaičiavimai atlikti	E_{B800}	$E_{\alpha-B850}$	$E_{\beta-B850}$	σ_{B800}	$\sigma_{\alpha-B850}$	$\sigma_{\beta-B850}$
be $\varepsilon(r)$, be vandenilinių ryšių	12527 cm^{-1}	12333 cm^{-1}	12061 cm^{-1}	$59,5 \text{ cm}^{-1}$	$24,7 \text{ cm}^{-1}$	$25,8 \text{ cm}^{-1}$
su $\varepsilon(r)$, be vandenilinių ryšių	12505 cm^{-1}	12379 cm^{-1}	12214 cm^{-1}	$22,7 \text{ cm}^{-1}$	$17,4 \text{ cm}^{-1}$	$18,6 \text{ cm}^{-1}$
su $\varepsilon(r)$, su vandenilniais ryšiais	12485 cm^{-1}	12298 cm^{-1}	12022 cm^{-1}	$25,4 \text{ cm}^{-1}$	$46,4 \text{ cm}^{-1}$	$35,3 \text{ cm}^{-1}$

Kaip matyti iš 6 lentelės duomenų, eksponentinės ekranavimo funkcijos sumažino mazginių energijų vidurkių poslinkius nuo bakteriochlorofilų vakuomo energijos ($E_0 = 12500 \text{ cm}^{-1}$), lyginant juos su poslinkiais, gautais iš skaičiavimų be eksponentinės funkcijos. Įtraukus vandenilinių ryšių sukeltus mazginių energijų poslinkius, žiedų bakteriochlorofilų energijos vėl nutolsta nuo vakuomo energijos. Svarbu atkreipti dėmesį, kad poslinkiai su eksponentinėmis aplinkos ekranavimo funkcijomis $\varepsilon(r)$ ir vandenilniais ryšiais duoda itin artimą bakteriochlorofilų žiedų energijų suskilimą: $\Delta E_{\alpha-B850, \beta-B850} \approx 276 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{B800, (\alpha-B850, \beta-B850)} \approx 325 \text{ cm}^{-1}$, lyginant jį su norimu gauti su-

skilimu: $\Delta E_{\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850}} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{B800},(\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850})} \approx 336 \text{ cm}^{-1}$ [10]. Tai atsispindi ir gautame sugerties spektre (žiūrėti 15 pav.).

Ekspontinės ekranavimo funkcijos sumažino visų žiedų mazginių energijų standartinius nuokrypius: nuo $\sigma_{\text{B800}} = 59,5 \text{ cm}^{-1}$ iki $\sigma_{\text{B800}} = 22,7 \text{ cm}^{-1}$ B800 žiedui, nuo $\sigma_{\alpha\text{-B850}} = 24,7 \text{ cm}^{-1}$ iki $\sigma_{\alpha\text{-B850}} = 17,4 \text{ cm}^{-1}$ α -B850 žiedui ir nuo $\sigma_{\beta\text{-B850}} = 25,8 \text{ cm}^{-1}$ iki $\sigma_{\beta\text{-B850}} = 18,6 \text{ cm}^{-1}$ β -B850 žiedui. Į skaičiavimus įtraukus vandenilinių ryšių poslinkius, energijų fluktuacijos padidėjo: $\sigma_{\text{B800}} = 25,4 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\alpha\text{-B850}} = 46,4 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sigma_{\beta\text{-B850}} = 35,3 \text{ cm}^{-1}$. B800 žiedo energijos fluktuacijos daug neišaugo, nes, siekiant šio žiedo sąlygojamą sugerties spektro išplitimą padaryti kaip galima mažesniu, jam specialiai buvo parinkti nedideli vandenilinių ryšių sukelti poslinkiai ($\Delta E_{\text{H,B800}} = -80 \text{ cm}^{-1}$). Nors B850 žiedo α ir β bakteriochlorofilams buvo parinktas vienodas vandenilinių ryšių poslinkis ($\Delta E_{\text{H,B850}} = -220 \text{ cm}^{-1}$), labiausiai padidėjo α -B850 žiedo standartinis nuokrypis nuo energijų vidurkio, nes jo vandeniliniai ryšiai trūkinėja intensyviau už β -B850 žiedo ryšius, kurie didžiąją laiko dalį būna suformuoti (12 pav.).

Ekspontinės ekranavimo funkcijos įtaka rezonansinėms sąveikoms tarp B800 žiedo bakteriochlorofilų (V_{B800}), tarp porinių B850 žiedo bakteriochlorofilų (V_{por}) ir tarp neporinių B850 žiedo bakteriochlorofilų (V_{npor}) pateikiama 7 lentelėje. Skaičiavimuose su funkcija, sąveika tarp B800 bakteriochlorofilų sumažėjo nuo $V_{\text{B800}} = -23 \text{ cm}^{-1}$ iki $V_{\text{B800}} = -15 \text{ cm}^{-1}$, tarp porinių B850 bakteriochlorofilų nuo $V_{\text{por}} = 279 \text{ cm}^{-1}$ iki $V_{\text{por}} = 243 \text{ cm}^{-1}$, o tarp neporinių bakteriochlorofilų nuo $V_{\text{npor}} = 177 \text{ cm}^{-1}$ iki $V_{\text{npor}} = 163 \text{ cm}^{-1}$. Tokie sumažėjimai demonstruoja, kad aplinkos ekranavimo funkcija aplinkos įtaką slopina stipriau, nei prieš tai įvesti šuolių krūvių normavimo daugikliai: B800 žiedui — 0,732, o B850 žiedui — 0,81.

7 lentelė. Vidutinė rezonansinė sąveika (vienetų tikslumu) tarp žiedų bakteriochlorofilų, skaičiavimuose be aplinkos ekranavimo ir su aplinkos ekranavimo funkcija.

Skaičiavimai atlikti	V_{B800}	V_{por}	V_{npor}
be $\varepsilon(r)$	-23 cm^{-1}	279 cm^{-1}	177 cm^{-1}
su $\varepsilon(r)$	-15 cm^{-1}	243 cm^{-1}	163 cm^{-1}

Yra žinoma, kad norint gauti eksperimentinį eksitoninių būsenų energijų suskilimą, rezonansinės sąveikos vertės turėtų būti: $V_{\text{B800}} \approx -33 \text{ cm}^{-1}$, $V_{\text{por}} \approx 274 \text{ cm}^{-1}$, $V_{\text{npor}} \approx 226 \text{ cm}^{-1}$, kuomet tarpai tarp skirtingų žiedų energijų yra: $\Delta E_{\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850}} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\text{B800},(\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850})} \approx 336 \text{ cm}^{-1}$ [10]. Nors teoriniais skaičiavimais gautos rezonansinės sąveikos vertės yra mažesnės, tačiau reikia nepa-

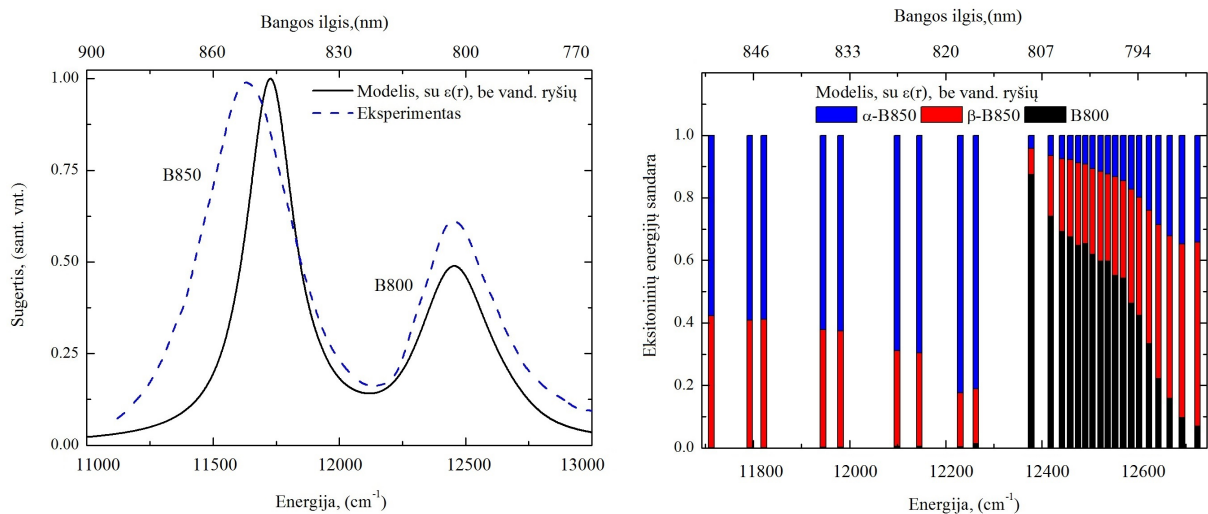
miršti, kad šiuose skaičiavimuose yra nagrinėjama ne viena konkreti LH2 komplekso konformacija, o visas jų ansamblis. Skaičiavimų metu bakteriochlorofilų šuolių energijų vertės stipriai fliktuoja, kiekvienu laiko momentu gaunamos eksitoninių būsenų energijų vertės yra skirtingos, todėl rezonansinės sąveikos elementai nebūtinai turi atitikti vieno atskiro skaičiavimo vertes.

14 ir 15 paveikslėliuose pateikti LH2 sugerties spektrai bei eksitoninių būsenų delokalizacija bakteriochlorofilų žieduose, su eksponentinėmis aplinkos ekranavimo funkcijomis, be vandenilinių ryšių ir su jais. Skaičiavimuose be vandenilinių ryšių B850 ir B800 smailių pozicijos yra $E_{B800} = 12485 \text{ cm}^{-1}$ ir $E_{B850} = 11807 \text{ cm}^{-1}$, o atitinkami smailių pločiai pusės maksimumo aukštyje $\bar{\sigma}_{B800} = 302,9 \text{ cm}^{-1}$ ir $\bar{\sigma}_{B850} = 217,5 \text{ cm}^{-1}$. Iš eksperimento gautos B850 ir B800 smailių pozicijos ir išplitimai yra tokie: $E_{B800} = 12483 \text{ cm}^{-1}$ ir $E_{B850} = 11633 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\sigma}_{B800} = 353,9 \text{ cm}^{-1}$ ir $\bar{\sigma}_{B850} = 387,8 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Atliekant skaičiavimus be vandenilinių ryšių, B850 smailės pozicija buvo specialiai parinkta didesnės energijos nei eksperimente, kad, įtraukus vandenilinius ryšius į skaičiavimus, smailės pozicija sutaptų su eksperimentine.

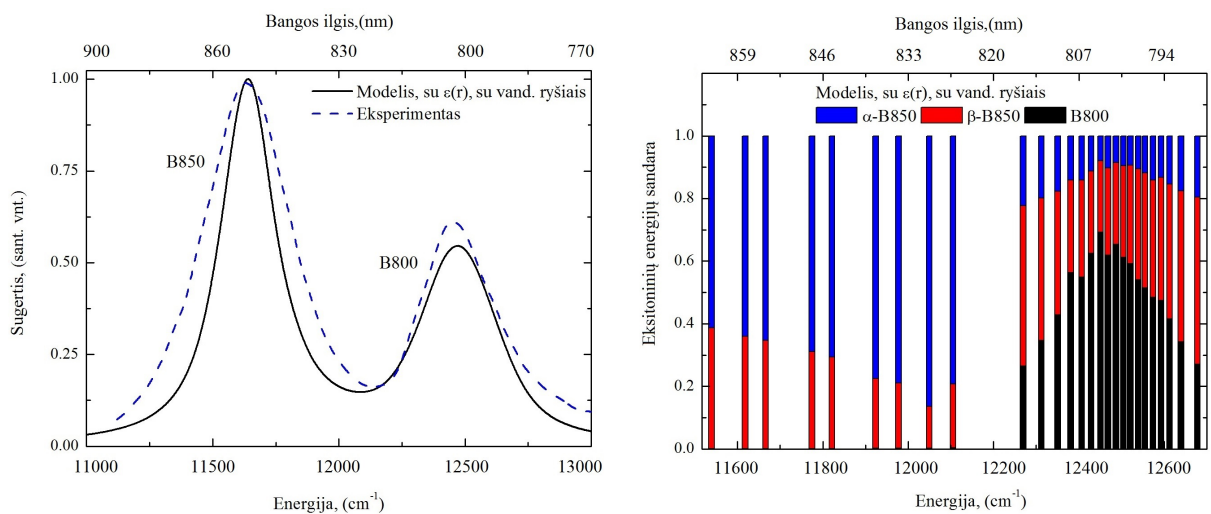
Sugerties spektro, gauto iš skaičiavimų su vandenilniais ryšiais ir eksponentinėmis aplinkos ekranavimo funkcijomis (15 pav.), smailių pozicijos ir pločiai pusės maksimumo aukštyje yra tokie: $E_{B800} = 12474 \text{ cm}^{-1}$ ir $E_{B850} = 11641 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\sigma}_{B800} = 331,2 \text{ cm}^{-1}$ ir $\bar{\sigma}_{B850} = 249,4 \text{ cm}^{-1}$. Kaip matyti iš panašumų su eksperimentiniais duomenimis, B800 smailės išplitimas beveik sutampa su realiais duomenimis, tačiau B850 smailės plotis yra vis dar per siauras.

Į skaičiavimus įtraukus vandenilinius ryšius, B850 smailė pasislenka į mažesnių energijų pusę per 166 cm^{-1} . Šis poslinkis puikiai sutampa su eksperimentiškai stebimu 168 cm^{-1} poslinkiu [12]. Įtraukus vandenilinius ryšius, B800 žiedo poslinkis žemesnių energijų link yra visai nežymus (11 cm^{-1}), tačiau nenorint padidinti B800 žiedo šuolio energijų fliktuacijų, didesnis energijos poslinkis dėl vandenilinių ryšių nebuvo įskaitytas.

14 ir 15 paveikslėlių dešinėje pusėje pavaizduota eksitoninių būsenų delokalizacija bakteriochlorofilų žieduose. Kaip ir skaičiavimuose be eksponentinės ekranavimo funkcijos, eksitoninė žemesnės energijos B850 smailė atsiranda dėl būsenų, delokalizuočių α -B850 ir β -B850 žieduose, o aukštesnės energijos B800 smailės būsenos delokaliziuotos per visus tris žiedus: B800, α -B850 ir β -B850. Tikėtina, kad skaičiavimuose be vandenilinių ryšių, aukštesnės energijos B800 būsenų delokalizacija yra neteisinga, dėl neteisingų žiedų mazginių energijų suskilimų ($\Delta E_{\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850}} \approx 165 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Delta E_{B800,(\alpha\text{-B850},\beta\text{-B850})} \approx 209 \text{ cm}^{-1}$, žiūrėti 6 lentelę).



14 pav. LH2 sugerties spektras, gautas pasinaudojus modeliu su eksponentine ekranavimo funkcija $\varepsilon(r)$, be vandenilinių ryšių (juoda ištisinė linija), bei eksperimentinis sugerties spektras (mėlyna brūkšninė linija) [9]. Dešinėje pavaizduota eksitoninių energijų delokalizacija bakteriochlorofilų žieduose B800, α -B850 ir β -B850. Paveikslėlių abscisių apatinės ašys nurodo sistemos eksitoninių būsenų energijas, atvirkštiniais centimetrais (cm⁻¹), viršutinės ašys — energijas atitinkančius bangos ilgus (nm).



15 pav. LH2 sugerties spektras, gautas pasinaudojus modeliu su eksponentine ekranavimo funkcija $\varepsilon(r)$, su vandenilniais ryšiais (juoda ištisinė linija), bei eksperimentinis sugerties spektras (mėlyna brūkšninė linija) [9]. Dešinėje pavaizduota eksitoninių energijų delokalizacija bakteriochlorofilų žieduose B800, α -B850 ir β -B850. Paveikslėlių abscisių ašys nurodo sistemos eksitoninių būsenų energijas, atvirkštiniais centimetrais (cm⁻¹), viršutinės ašys — energijas atitinkančius bangos ilgus (nm).

Aptariant gautus rezultatus, reikia paminėti kelias galimas priežastis, kodėl nebuvo gautas geresnis eksitoninių būsenų smailių išplitimas. Molekulinės dinamikos rezultatuose, LH2 komplekso aplinkai aprašyti buvo naudotas tirpiklių mišinys — ličio diizopropilamidas [32] ir lauramino oksi-

das [33], tačiau eksperimentiniame sugerties spektre tirpiklis buvo tri-hidrochloridas [9]. Nors abu tirpikliai pasižymi švelniai šarminėmis savybėmis (pH 8.0) ir yra dažnai naudojami organinėje sintezėje, tri-hidrochlorido tirpiklio įtaka LH2 žiedų bakteriochlorofilų mazginių energijų fliuktuacijoms yra nežinoma, o molekulinės dinamikos rezultatuose, bakteriochlorofilų sąveika su tirpiklio molekulėmis didelę įtaką darė B800 žiedo šuolio energijų nuokrypiams.

Nors dvi eksponentinės aplinkos ekranavimo funkcijos šiek tiek geriau aprašo dielektrinės aplinkos, supančios skirtingus bakteriochlorofilų žiedus, savybes, tačiau tai vis tiek yra gana grubus problemos sprendimo būdas. Iš tiesų, norint tinkamai įvertinti dielektrinės aplinkos įtaką elektrostatinėms jėgoms, reikia nustatyti, kokie aplinkos krūviai ir kaip yra pasiskirstę tarp dviejų, tarpusavyje sąveikaujančių molekulių. Įvertinus ekranavimą kiekvienai molekulei atskirai, būtų galima tiksliai nusakyti, kaip pasikeičia bakteriochlorofilų žiedų energijos dėl elektrostatinės sąveikos su aplinka, tačiau tokiems skaičiavimams reikia sudėtingesnio teorinio modelio. Dielektrinės aplinkos įtakos įvertinimas kiekvienai molekulei galėtų būti sekantis žingsnis, charakterizuojant konformacines fliuktuacijas LH2 bakteriochlorofilų žieduose.

Išvados

- Didžiausią įtaką šviesos surinkimo komplekse II esančio B800 žiedo bakteriochlorofilų mazginių energijų poslinkiams daro karboksilo-metionino ir lizino aminorūgštys bei glutamo rūgštis, o B850 žiedo bakteriochlorofilų energijų poslinkiams — poriniai B850 žiedo bakteriochlorofilai bei triprofano ir tirozino aminorūgštys.
- Šviesos surinkimo komplekso II B800 žiedo bakteriochlorofilų šuolių energijų fliuktuacijas nulemia asparagino ir glutamino aminorūgštys bei tirpiklis, o B850 žiedo bakteriochlorofilų energijų fliuktuacijoms didžiausią įtaką daro sąveika su bakteriochlorofilų uodegomis bei histidino ir triptofano aminorūgštimis.
- Aplinkos ekranavimas kiekvienam LH2 šviesos surinkimo komplekso bakteriochlorofilų žiedui yra skirtingas, o vandenilinių ryšių formavimasis daro stiprią įtaką sistemos šuolių energijų fliuktuacijoms.

Literatūros sąrašas

- [1] R. E. Blankenship, Origin and early evolution of photosynthesis, *Photosynthesis Research* **33**, 91–111 (1992), <http://dx.doi.org/10.1104/pp.110.161687>
- [2] D. Gust, D. Kramer, A. Moore, T. Moore, W. Vermaas, Engineered and artificial photosynthetic: Human ingenuity enters the Game, *MRS Bulletin* **33**, 383–387 (2008), <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2008.78>
- [3] R. E. Blankenship, *Molecular mechanism of photosynthesis*, (Blackwell Science Ltd 2002)
- [4] H. Rogner, *World Energy Assessment. Energy and the challenge of Sustainability*, (UNDP 2000)
- [5] M. Madigan, D. Jung, *The Purple Phototrophic Bacteria, chapter 1: An overview of Purple Bacteria Systematics, Physiology and Habitats*, (Springer Science 2009)
- [6] X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. Autenrieth, K. Schulten, Photosynthetic apparatus of purple bacteria, *Quarterly Reviews of Biophysics* **35(I)**, 1–62 (2002), <http://dx.doi.org/10.1017/S0033583501003754>
- [7] V. Sundstrom, T. Pullerits, R. van Grondelle, Photosynthetic light-harvesting: Reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit, *Journal of Physical Chemistry* **103**, 2327–2346 (1999), <http://dx.doi.org/10.1021/jp983722+>
- [8] M. Papiz, S. Prince, T. Howard, R. Cogdell, N. Isaacs, The structure and thermal motion of the B800-850 LH2 complex from *Rps. acidophila* at 2.0Å resolution and 100K: New structural features and functionally relevant motions, *Journal of Molecular Biology* **326**, 1523–1538 (2003), <http://dx.doi.org/10.2210/pdb1nkz/pdb>
- [9] V. Cherezov, J. Clogston, M. Papiz, M. Caffrey, Room to move: Crystallizing membrane proteins in swollen lipidic mesophases, *Journal of Molecular Biology* **357**, 1605–1618 (2006), <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jmb.2006.01.049>
- [10] O. Rancova, J. Sulskus, D. Abramavicius, Insight into the structure of photosynthetic LH2 aggregate from spectroscopy simulations, *The Journal of Physical Chemistry B* **116**, 7803–7814 (2012), <http://dx.doi.org/10.1021/jp302817p>
- [11] A. Gall, J. Gregory, C. Fowler, N. Hunter, B. Robert, Influence of the protein binding site on the absorption properties of the monomeric bacteriochlorophyll in *rhodobacter sphaeroides* LH2 complex, *Biochemistry* **36**, 16282–16287 (1997), <http://dx.doi.org/10.1021/bi9717237>
- [12] S. Hess, K. Visscher, T. Pullerits, V. Sundstrom, Enhanced rates of subpicosecond energy transfer in blue-shifted light harvesting LH2 mutants of *rhodobacter sphaeroides*, *Biochemistry* **33**, 8300–8305 (1994), <http://dx.doi.org/10.1021/bi00193a017>

- [13] G. Scholes, C. Curutchet, B. Mennucci, R. Cammi, J. Tomasi, How solvent controls electronic energy transfer and light harvesting, *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 6978–6982 (2007), <http://dx.doi.org/10.1021/jp072540p>
- [14] M. Caffrey, Membrane protein crystallization, *Journal of Structural Biology* **142**, 108–132 (2003), [http://dx.doi.org/10.1016/S1047-8477\(03\)00043-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1047-8477(03)00043-1)
- [15] <http://www.rcsb.org/pdb/explore.do?structureId=2FKW> [žiūr. 2016.04.06]
- [16] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD - Visual Molecular Dynamics, *Journal of Molecular Graphics* **14**, 33–38 (1996), [http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- [17] M. Ratsep, Z. Cai, J. Reimers, A. Freiberg, Demonstration and interpretation of significant asymmetry in the low-resolution and high-resolution Qy fluorescence and absorption spectra of bacteriochlorophyll a, *The Journal of Chemical Physics* **134** (2011), <http://dx.doi.org/10.1063/1.3518685>
- [18] R. Petrenko, J. Meller, *Molecular Dynamics*, (John Wiley & Sons, Ltd, 2001), <http://dx.doi.org/10.1002/9780470015902.a0003048.pub2>
- [19] C. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, P. Kollman, A well-behaved electrostatic potential based method using charge restrains for deriving atomic charges: the RESP model, *Journal of Physical Chemistry* **97**, 10269–10280 (1993), <http://dx.doi.org/10.1021/j100142a004>
- [20] H. Grubmüller, H. Heller, Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions, *Molecular Simulation* **6**, 121–142 (1991), <http://dx.doi.org/10.1080/08927029108022142>
- [21] D. Abramavicius, B. Palmieri, S. Mukamel, Extracting single and two-exciton couplings in photosynthetic complexes by coherent two-dimensional electronic spectra, *Chemical Physics* **357**, 79–84 (2009), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.010>
- [22] L. Valkunas, D. Abramavicius, T. Mančal, *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation: Quantum Theory and Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, 2013/2014)
- [23] J. Adolphs, F. Muh, M. El-Amine Madjet, T. Renger, Calculation of pigment transition energies in the FMO protein, *Photosynthesis Research* **95**, 197–209 (2008), <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-007-9248-z>
- [24] <http://www.wwpdb.org/documentation/file-format> [žiūr. 2016.04.11]
- [25] M. Madjet, A. Abdurahman, T. Renger, Intermolecular coulomb couplings from ab initio electrostatic potentials: Application to optical transitions of strongly coupled pigments in photosynthetic antennae and reaction centers, *Journal of Physical Chemistry* **110**, 17268–17281 (2006), <http://dx.doi.org/10.1021/jp0615398>

- [26] B. Brooks, I. C. Brooks, A. Mackerell, L. Nilsson, R. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoscek, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. Pastor, C. Post, J. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. Venable, H. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. York, M. Karplus, CHARMM: The Biomolecular simulation Program, *Journal of Computational Chemistry* **30**, 1545–1615 (2009), <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21287>
- [27] J. Wang, R. Wolf, J. Caldwell, P. Kollman, C. D.A., Development and testing of a general amber force field, *Journal of Computational Chemistry* **25**(9), 1157–1174 (2004), <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20035>
- [28] <https://www.python.org/> [žiūr. 2016.04.22]
- [29] O. Rancova, D. Abramavicius, Static and dynamic disorder in bacterial light-harvesting complex LH2: A 2DES simulation study, *The Journal of Physical Chemistry B* **118**, 7533–7540 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/jp5043156>
- [30] E. Arunan, G. Desiraju, R. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. Clary, R. Crabtree, J. Dannenberg, P. Hobza, H. Kjaergaard, A. Legon, B. Mennucci, D. Nesbitt, Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011), *Pure and Applied Chemistry* **83**(8), 1637–1641 (2011)
- [31] T. Renger, F. Muh, Theory of excitonic couplings in dielectric media: Foundation of Poisson-TrEsp method and application to photosystem I trimers, *Photosynthesis Research* **111**, 47–52 (2012), <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-011-9685-6>
- [32] http://butane.chem.uiuc.edu/jsmoore/chem232/notes_current/Enols_and_Enolates/NOTES-Enolate_Anion_Formation_Using_LDA.pdf [žiūr. 2016.05.07]
- [33] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lauramine_oxide [žiūr. 2016.05.07]
- [34] G. Cooper, R. Hausman, *The cell: a molecular approach*, (Sinauer Associates, Inc. 2006), 4 edition
- [35] S. Georgakopoulou, R. Frese, E. Johnson, C. Koolhaas, R. Cogdell, R. van Grondelle, G. van der Zwan, Absorption and CD spectroscopy and modeling of various LH2 complexes from purple bacteria, *Biophysical Journal* **82**, 2184–2197 (2002), [http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75565-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75565-3)
- [36] M. Wu, A. Strid, L. Eriksson, Development of non-standard arginine residue parameters for use with the AMBER force fields, *Chemical Physics Letters* **584**(1), 188–194 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.071>

CHARACTERIZATION OF CONFORMATIONAL STATES OF PHOTOSYNTHETIC
AGGREGATE LH2 BY THEORETICAL SPECTROSCOPY METHODS

Summary

Photosynthesis is a fundamental biochemical process, which provides energy to almost all living organisms on the Earth. Due to their wide range of habitats and high adaptability, photosynthetic purple bacteria are one of the most widely explored photosynthetic organisms. Upon solar excitation, energy migrates from Light-harvesting complex II (LH2), to Light-harvesting complex I (LH1) until it reaches the reaction center. In this work we focused on the LH2 of *Rhodoblastus acidophilus* purple bacterium, which is responsible for capturing photons.

Typical LH2 consist of two rings of bacteriochlorophylls *a* which absorb around 800 nm (B800) and 850 nm (B850). Although theoretical spectroscopy methods successfully describe site energies and excitonic couplings of molecules, energy fluctuations of B800 and B850 rings from LH2 conformational states was not characterised yet.

Time evolution of conformational states of LH2 was obtained from molecular dynamics simulations. Using electrostatic model of Frenkel exciton Hamiltonian, site energies and interpigment resonance coupling constants were calculated for every molecular dynamics time step for each bacteriochlorophyll in the B800 and B850 rings. Influence from LH2 conformational states on site-energy shifts and standard deviation was estimated for B800 and B850 pigments separately. However, after comparing simulated disorder parameters with known experimental values, it was concluded, that specification of electrostatic interaction in not enough to simulate all processes, appearing in LH2 system.

After analysing which fluctuations make biggest influence on energy disorder, two different spatial screening factors were applied for B800 and B850 rings. It resulted in higher reduction of energy disorder in B800 ring than in B850 ring. Energy shifts, caused by the hydrogen bonds, were also introduced to the model and after fitting parameters, we were able to simulate an absorption spectrum of LH2, which was in a nice agreement with room temperature experimental spectrum.

Bašinskaitė, Eglė. *Konformacinių fliktuacijų fotosintetiniame komplekse LH2 charakterizavimas teorinės spektroskopijos metodais* Teorinės fizikos ir astrofizikos Magistrantūros studijų baigiamasis darbas. Vad. prof. Darius Abramavičius. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 2016, 43p.

Šio darbo tikslas buvo nustatyti šviesos surinkimo komplekso II (LH2) bakteriochlorofilų žiedų energijų poslinkius bei charakterizuoti energijų fliktuacijas, atsirandančias dėl pigmentų elektrostatinės sąveikos su skirtingose konformacijose esančia aplinka. LH2 konformacinės būsenos laikui bėgant buvo modeliuojamos molekulinės dinamikos metodais, mazginės energijos, jų fliktuacijos bei eksitoninės sistemos energijos buvo gautos pasinaudojant teorinės spektroskopijos metodais: Frenkelio eksitonų hamiltonianu, krūvio tankio sąveikos metodu bei metodu, skirtu elektrostatinio potencialo panaudojimu atomų daliniams krūviams rasti. Charakterizavus pagrindines konformacines komponentes ir iš jų atsirandančias energijų fliktuacijas, pasiūlytos skirtingos aplinkos ekranavimo funkcijos kiekvienam iš bakteriochlorofilų žiedų bei įvertinta vandenilinių ryšių daroma įtaka mazginių energijų poslinkiams.