

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ANDRIUS GELŽINIS

FOTOSINTETINIŲ MOLEKULINIŲ KOMPLEKSŲ SPEKTROSKOPIJA.
TEORINIS MODELIAVIMAS IR ANALIZĖ

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2017 metai

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas – prof. dr. Egidijus Anisimovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

dr. Audrius Alkauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

dr. Eugenijus Gaižauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P),

prof. dr. Thomas Renger (Johaneso Keplerio universitetas Lince, Austrija, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2017 m. rugsėjo 28 d. 15 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT 10257, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. rugpjūčio 28 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:
www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ANDRIUS GELŽINIS

SPECTROSCOPY OF PHOTOSYNTHETIC MOLECULAR COMPLEXES.
THEORETICAL MODELING AND ANALYSIS

Summary of doctoral dissertation
Physical sciences, Physics (02P)

Vilnius, 2017

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius University in 2013 – 2017, Vilnius, Lithuania.

Scientific supervisor:

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P).

Doctoral dissertation defence board:

Chairman – prof. dr. Egidijus Anisimovas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P).

Members:

dr. Audrius Alkauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P),

prof. dr. Roaldas Gadonas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P),

dr. Eugenijus Gaižauskas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P),

prof. dr. Thomas Renger (Johannes Kepler University Linz, Austria, Physical sciences, Physics – 02P).

The official defense of the dissertation will be held at 3 p. m. on 28th September 2017 in A101 auditorium at the National Center for Physical Sciences and Technology University.

Adress: Saulėtekio ave. 3, LT 10257, Vilnius, Lithuania.

Summary of the dissertation was distributed on 28th of August, 2017.

The dissertation is available for preview at the libraries of Vilnius University and of Center for Physical Sciences and Technology, and at the VU website, www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Įvadas

Per amžius Saulė buvo ir yra pagrindinis energijos šaltinis visai gyvybei Žemėje. Fotosintezė yra pats svarbiausias augalų, dumblių ir bakterijų fiziologinis procesas. Ji prasideda, kai šviesos surinkimo kompleksuose esantys pigmentai, tokie kaip (bakterio)chlorofilai ir karotenoidai, sugeria šviesos fotoną. Tada energija yra pernešama į reakcijų centrus, kur ji sukelia krūvio atskyrimą, kurio dėka energija yra konvertuojama į cheminį potencialą. Pastarasis vėliau yra naudojamas angliavandeniams gaminti. Fotosintezė žmonijai yra svarbi ir dėl to, kad jos metu taip pat išskiriamas mums itin reikalingas deguonis [1,2].

Nepaisant spartaus ir didelio progreso, daugybė klausimų apie fotosintetinėse sistemoje (šviesos surinkimo antenoje, reakcijų centruose ar visose fotosistemoje) vykstančių energijos ir krūvio pernašų mechanizmus bei laiko skales dar nėra iki galo atsakyta. Todėl fotosintezės tyrimai yra viena iš daugelio fizikos, chemijos ar biologijos mokslo kryptų, kurioms reikalingas pačia geriausia laikine skyra pasižyminčių spektroskopijos metodų vystymas [3,4]. Nuo aštuntojo iki dešimtojo praėjusio amžiaus dešimtmečio nano ir pikosekundinės laiko skalės tapo prieinamos laikinės skyros sugerties tyrimams, dėka impulsinių lazerių išsivystymo [5–10]. Šis eksperimentinis metodas suteikė daugybę žinių apie nagrinėjamų procesų laikų skales.

Tačiau geresnę laikinę skyrą galima pasiekti tik trumpinant eksperimentuose naudojamus lazerio impulsus. Deja, dėl Heizenbergo neapibrėžtumo principo, kuo trumpesnis yra lazerio impulsas, tuo mažiau yra apibrėžta jo energija. Todėl turėti selektyvaus sužadavimo galimybes kartu išlaikant gerą laikinę skyrą yra fundamentinė problema. Ji buvo apeita, kai amžių sandūroje buvo sukurta nauja eksperimentinė metodika, dabar vadinama dvimate (2D) elektronine spektroskopija, kuri leidžia gauti informaciją apie sistemos evoliuciją su pokia laikine (iki dešimčių femtosekundžių) ir dažnine skyra [11]. Ši spektroskopijos rūšis buvo plačiai pritaikyta šviesos surinkimo kompleksams ir fotosistemoms tirti [12–20] bei leido pasiekti keletą proveržių fotosintezės tyrimų srityje. Aišku, ši metodika buvo pritaikyta ir kitokių sistemų tyrimams [21–23]. Kai domimasi ilgesnėmis laiko skalėmis, naudingi yra paprastesni metodai, tokie kaip laikinės skyros fluorescencija [24]. Norint išskirti esminę informaciją iš vis beaugančios krūvos eksperimentinių duomenų reikia suprasti fundamentinius fotofizikinius procesus, jų priežastis, juos veikiančius veiksnius ir kt.

Pavienėms molekulėms sugėrus šviesos fotoną, jų būseną pakinta iš pagrindinės į sužadintą. Tuo tarpu agregatuose molekulės gali stipriai sąveikauti elektrostatiškai, net jei tarp jų nėra „fizinio“ sąlyčio. Tada atsiranda nauji energijos lygmenys, o šuoliai į juos gali būti (dalinai) leistini arba/ir (dalinai) uždrausti, nes sužadinimas yra delokaluotas per agregato molekules [25,26]. Tokie kolektyviniai sužadinimai yra vadinami Frenkelio

eksitonais, o jų sugerties ir fluorescencijos savybės priklauso nuo molekulių tarpusavio padėties ir orientacijos. Tačiau tai nėra vienintelė įmanoma sužadinių rūšis fotosintetiniuose kompleksuose. Norint aprašyti krūvio atskyrimą (pvz., reakcijų centruose) reikia atsižvelgti į krūvio pernašos būsenas. Pastarosios aprašo situaciją, kai elektronai ir skylės yra ne ant vieno, o ant atskirų pigmentų. Deja, teorinis krūvio pernašos būsenų aprašymas yra ganėtinai sudėtingas, nes reikia atsižvelgti į elektronų ir skylių simetrijos savybes, jų tarpusavio sąveikas ir t. t. [27, 28].

Fotosintetinių molekulių agregatų spektrinės ir dinaminės savybės yra nulemtos sudėtingos sąveikos tarp elektroninių sužadinių ir vidujmolekulių bei tarpmolekulių virpesių. Teisingam teoriniam aprašymui yra labai svarbu vienodai tiksliai aprašyti tiek tarpmolekulinę sąveiką, tiek ir sąveiką su virpesiais. Jeigu viena sąveika yra silpnesnė už likusią, tuomet galima remtis trikdžių teorija paremtais metodais [29, 30], kurie patikimai ir be didelių skaičiavimo kaštų aprašo tiek dinamines, tiek spektrines sistemų savybes. Nepaisant to, kartais netgi panašių metodų tikslumas gali gerokai skirtis, todėl senų metodų tyrimai ir naujų metodų vystymas yra itin svarbūs.

Konkrečių molekulių sistemų mikroskopinių modelių kūrimo galimybės yra itin priklausomos nuo struktūrinių duomenų buvimo. Nuo 1984-ųjų, kai buvo paskelbta bakterijų reakcijų centro kristalinė struktūra [31], struktūrinių duomenų kiekis ir kokybė gerokai padidėjo [32–37]. Jie yra visų mikroskopinių modelių pagrindas, nes iš jų galima įvertinti molekulių šuolio dipolinius momentus ir rezonansines sąveikas [38]. Jeigu struktūrinių duomenų nėra (pvz., fukoksantinų ir chlorofilų baltyminio komplekso atveju), yra galimi tik paprasti ir fenomenologiniai modeliai.

Pagrindinis disertacijos tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis disertacijos tikslas yra atskleisti fotosintetinių molekulių kompleksų mikroskopinių būsenų, dalyvaujančių energijos pernašos ir krūvio atskyrimo vyksmuose, tapatybę ir savybes. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

- Atlikti išsamią eksperimentinių fukoksantinų ir chlorofilų baltyminio komplekso dvimačių spektrų analizę bei jų efektinį modeliavimą.
- Išvystyti pakankamai tikslus, bet nedaug skaičiavimo pajėgumų reikalaujančius teorinius metodus, skirtus fotosintetinių molekulių kompleksų optinių linijos formų skaičiavimui.
- Sukurti antrosios fotosistemos reakcijų centro stipriojo ryšio modelį, kuris gebėtų paaiškinti šios sistemos tiesinius ir netiesinius spektrus.

Darbo naujumas ir aktualumas

Diatomuose mėlynos ir žalios šviesos sugertį užtikrina karbonilo grupę turinčios karotenoidų molekulės, tokios kaip peridininas ar fukoksantinas. Šie dumbliai smarkiai prisideda prie pirminės organinių medžiagų gamybos Žemėje. Fukoksantinų ir chlorofilų baltyminis kompleksas (FCP kompleksas) yra pagrindinė diatomų šviesos surinkimo antena. Šiame komplekse vykstančios elektroninio sužadavimo dinamikos supratimas yra itin sudėtinga užduotis dėl didelio skaičiaus molekulių ir elektroninių lygmenų. Anksčiau FCP buvo tirtas naudojant žadinimo–zondavimo spektroskopiją [39–42]. Disertacijoje apibendrinama *pirmųjų* FCP komplekso 2D spektroskopijos eksperimentų analizė. Gauti rezultatai leidžia daryti išvadas apie struktūrinę FCP komplekso sandarą ir energijos pernašos kelius jame.

Norint suprasti sudėtingas fotosintetinių molekulių kompleksų spektrines ypatybes reikia gebėti modeliuoti optines linijos formas. Šis klausimas yra išsamiai aptartas literatūroje, kurioje pristatyti tiek tikslūs [43, 44], tiek apytiksliai [44–52] metodai. Nemarkovinis metodas buvo pristatytas šaltinyje [46], tačiau niekada nebuvo panaudotas realiems skaičiavimams. Šioje disertacijoje pateikiama šio metodo (ctR) tinkamumo ir tikslumo analizė bei parodomi jo pranašumai prieš kitus trikdžių teorija paremtus metodus. Be to, *pirmą kartą* yra išvestos išraiškos reikalingos skaičiuoti Štarko ir 2D spektrus naudojant ctR teoriją.

Antroji fotosistema (PSII) yra vienintelis žinomas molekulinis biologinis kompleksas gebantis suskaidyti vandenį, todėl ji yra pagrindinis deguonies Žemės planetoje šaltinis. Jos reakcijų centre (RC) vyksta pirminis krūvio atskyrimas. Nepaisant daugelio tyrimų [53–60], dar nėra visuotinio sutarimo dėl krūvio atskyrimo kelių bei šiame procese dalyvaujančių būsenų tapatybės. Šioje disertacijoje pristatomas PSII RC stipriojo ryšio modelis. Jo parametrai gauti iš optinių spektrų derinimo, skaičiavimams *pirmą kartą* panaudojant ctR teoriją. Pristatomas Štarko spektrų modeliavimas, leidžiantis geriau suprasti PSII RC krūvio pernašos būsenų savybes. Be to, aprašomi demonstracinio pobūdžio skaičiavimai, parodantys, kad sąveika su virpesiniais laisvės laipsniais gali paspartinti krūvio atskyrimą.

Ginamieji teiginiai

1. Eksperimentinių FCP komplekso 2D spektrų analizė kartu su teorinėmis įžvalgomis bei duomenų aprašymų pasinaudojant gesimo spektrais leido pasiūlyti FCP komplekso struktūrinę schemą bei detalią energijos pernašos schemą.
2. Baigtinių būsenų gyvavimo trukmių įskaitymas kompleksiniais ir nuo laiko priklausančiais nariais naudojant linijos formos funkcijų formalizmą ženkliai pagerina spektrinių linijos formų tikslumą. Menamos dalies neįskaitymas atitinka reorgani-

zacijos proceso neįskaitymą ir sąlygoja nevienodą spektrinių juostų postūmį, o Markovo aproksimacija reiškia vienodą būsenų relaksaciją nepaisant aplinkos būsenos ir lemia mažesnę suskaičiuotų linijos formų tikslumą.

3. Naudojant ctR teoriją esminės PSII RC modelio charakteristikos buvo gautos iš spektrų modeliavimo ir rezultatų derinimo su eksperimentiniais duomenimis. Remiantis Štarko spektrų skaičiavimais nustatyta, kad $\text{Chl}_{D1}^+ \text{Pheo}_{D1}^-$ yra pirminė krūvio pernašos būseną.

Darbo aprobacija

Ši disertacija remiasi rezultatais, kurie buvo pristatyti septyniose mokslinėse publikacijose, paskelbtose referuojamuose ir Mokslinės informacijos instituto duomenų bazėje „ISI Web of Science“ citavimo indeksą turinčiuose žurnaluose. Taip pat dar dvi publikacijos yra rengiamos spaudai. Disertacijos autorius taip pat yra aštuonių publikacijų, kurių medžiaga nepristatoma šioje disertacijoje, bendraautoris. Rezultatai taip pat pristatyti septyniose tarptautinėse ir nacionalinėse mokslinėse konferencijose. Publikacijų ir konferencijų sąrašas yra pateiktas šios Santraukos gale.

Disertacijos santrauka

Disertacijos sandara

Disertaciją sudaro įvadas, trys rezultatų skyriai, vienas priedas ir literatūros sąrašas. Įvardiniame (nenumeruotame) skyriuje yra aptariama nagrinėjama mokslinė problema, pristatomi darbo tikslas ir uždaviniai, pateikiami ginamieji teiginiai, aptariamas darbo naujumas ir aktualumas. Pirmajame skyriuje pristatoma 2D spektroskopija, jos duomenų analizė bei jos taikymas FCP kompleksui. Antrajame skyriuje pristatomas stipriojo ryšio modelis bei spektrinių linijos formų skaičiavimo teorija. Trečiajame skyriuje yra aptariamas mikroskopinis PSII RC modelis ir suskaičiuotų spektrų palyginimas su eksperimentiniais rezultatais. Priede yra aprašoma skleidimo kumuliantais metodika. Naudotos literatūros sąrašas yra pateikiamas disertacijos pabaigoje.

Dvimatė spektroskopija

Pirmasis disertacijos skyrius yra skiriamas 2D spektroskopijos aptarimui. Jis sudarytas iš dviejų pagrindinių dalių – įžangos į 2D spektroskopiją ir jos taikymo FCP kompleksui.

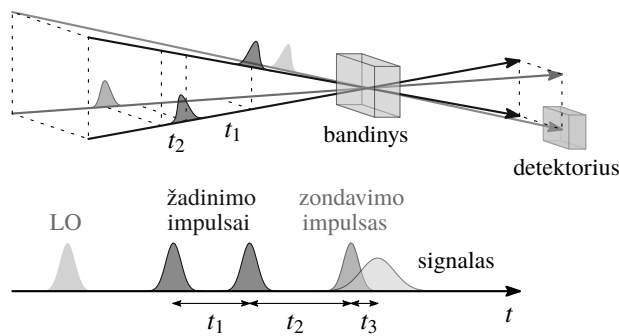
Principinė 2D spektroskopijos schema yra pateikta 1a pav. Tai yra keturių bangų maišymo eksperimentas. Bandinys yra žadinamas trimis impulsais (pirmieji du yra vadinami žadinimo impulsais, o trečiasis – zondavimo). Dėl to bandinyje yra indukuojama trečios eilės poliarizacija, kuri yra išeinančio signalo – elektrinio lauko – šaltinis. Ketvirtasis impulsas (LO, nuo angl. „local oscillator“) yra naudojamas signalo detekcijai. Laiko intervalas tarp pirmo ir antro impulsų yra žymimas t_1 , tarp antro ir trečio – t_2 , o tarp trečio ir detektuojamo signalo – t_3 . Atlikus dvimatę Furjė transformaciją pagal laikus t_1 ir t_3 gaunamas 2D spektras. Tuo tarpu, laiko intervalas t_2 yra sistemos evoliucijos parametras ir vadinamas vėlinimo laiku.

2D spektroskopija turi du esminius pranašumus prieš laikinės skyros sugerties spektroskopiją. Pirmia, 2D spektroskopijoje matuojamas signalas neturi fono, kylančio dėl žadinančių impulsų, kuris yra neišvengiamas laikinės skyros sugerties spektroskopijoje. Antra, 2D spektroskopijoje žadinimo dažnio ir laikinė skyra nėra susijusi, todėl galima vienu metu turėti ir puikią laikinę skyrą, ir selektyvų žadinimą.

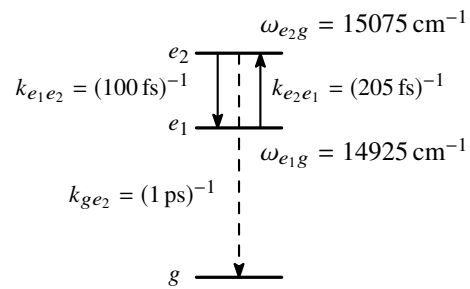
2D spektro ir jo evoliucijos pavyzdys yra pateiktas 1c pav. Horizontali spektro ašis atspindi žadinimo dažnį ω_1 , o vertikali – detekcijos dažnį ω_3 . Esant nuliniam vėlinimo laikui, dvimačiame spektre matome keturias juostas. Tai atspindi 1b pav. pavaizduotą energijos lygmenų schemą. Juostos esančios ant diagonalės ($\omega_1 = \omega_3$) rodo būsenų energijos padėtis. Tuo tarpu nediagonalios ($\omega_1 \neq \omega_3$) juostos rodo, kad egzistuoja sąveika tarp būsenų.

Einant vėlinimo laikui (žr. spektrą, kai $t_2 = 200$ fs), keičiasi 2D spektre matomų

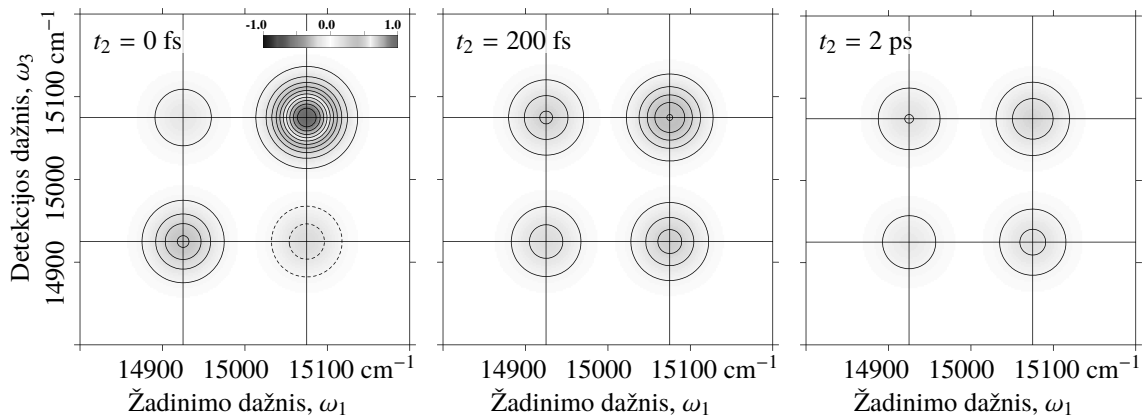
a) 2D spektroskopijos eksperimento schema



b) Energijos lygmenų schema



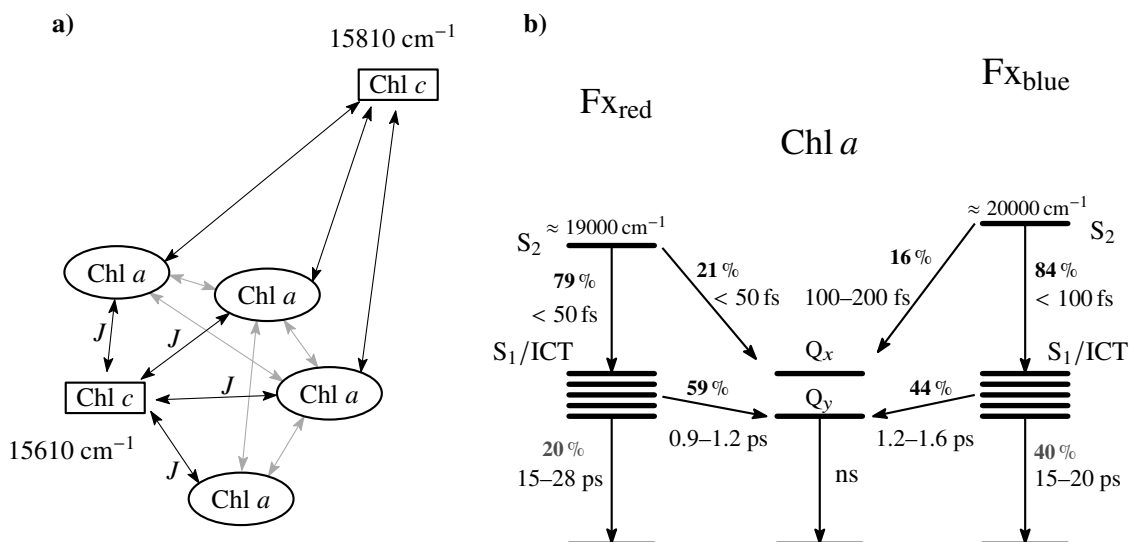
c) 2D spektrai esant keliems vėlinimo laikams



1 pav.. 2D spektroskopijos iliustracija. a) eksperimento schema. b) energijos lygmenų ir sužadavimo pernašos spartų tarp jų schema, kuria remiantis suskaičiuoti c) pateikti pavyzdiniai 2D spektrai esant keliems vėlinimo laikams. 2D spektruose teigiama amplitudė žymima ištisinėmis, o neigiama – punktyrinėmis linijomis.

juostų intensyvumai. Diagonalių juostų amplitudės mažėja dėl užpildų pernašos. Tuo tarpu, nediagonaliųjų juostų intensyvumai auga. Elemento žemiau diagonalės amplitudės augimas atspindi užpildų pernašą iš aukštesnės energijos būsenos į žemesnės energijos būseną. Toliau einant laikui (žr. spektrą, kai $t_2 = 2$ ps) pradeda mažėti ir nediagonaliųjų elementų amplitudės, o tai įvyksta, nes sužadimas gęsta į pagrindinę būseną. Taigi, sekant spektrinių elementų evoliuciją galima sužinoti apie vyksmų nagrinėjamoje sistemoje laikų skales.

Antrojoje pirmojo skyriaus dalyje yra aptariami FCP komplekso 2D spektrai ir jų analizė. FCP yra pagrindinis dumblių diatomų šviesos surinkimo kompleksas. Deja, šiuo metu dar nėra FCP kristalinės struktūros, todėl detalūs mikroskopiniai modeliai nėra įmanomi. Nepaisant to, žinoma, kad FCP kompleksas sudarytas iš chlorofilo (Chl) *a*, Chl *c* ir karotenoidų fukoksantinių (Fx) molekulių. Šiame skyriuje buvo parodyta, kaip išsami analizė ir efektyvus 2D spektrų modeliavimas leidžia padaryti išvadas apie nagrinėto komplekso struktūrą bei energijos pernašos kelius jame.



2 pav.. Remiantis FCP komplekso 2D spektrų analize gautos a) siūloma chlorofilų išsidėstymo schema, b) energijos pernašos schema.

Pirma, buvo tirtas Chl *c* molekulių vaidmuo FCP komplekse. Šio komplekso sugerties spektre matomos ne itin intensyvios juostos atitinkančius šuolius į Chl *c* būsenas, taigi Chl *c* vaidmuo ir funkcija nėra akivaizdūs. Atlikta kambario temperatūros eksperimentinių 2D spektrų analizė parodė, kad iš Chl *c* į Chl *a* pigmentus vyksta itin sparti energijos pernaša. Siekiant patvirtinti šią įžvalgą, buvo sukurtas efektyvus FCP komplekso modelis. Spektrinės FCP komplekso savybės buvo aprašytos tariant, kad šį kompleksą sudaro keturi anharmoniniai osciliatoriai, kurių parametrai buvo nustatyti derinant suskaičiuotus spektrus su eksperimentiniais rezultatais. Sumodeliuoti sugerties ir 2D spektrai gerai atitiko eksperimentinius ir, svarbiausia, leido patvirtinti, kad 2D spektruose matomus vyksmus galima paaiškinti itin sparčia energijos pernaša.

Toliau disertacijoje aprašyta 77 K temperatūros 2D spektrų analizė parodė, kad sistemoje yra dvi spektriškai atsiskyrusios Chl *c* molekulės. Tai buvo įmanoma dėl itin geros eksperimentinių duomenų rezoliucijos ir dėl žemos temperatūros susiaurėjusių spektrinių linijų. Viena iš Chl *c* molekulių perduoda sužadimą į Chl *a* greitai, per kelis šimtus femtosekundžių, o kita – kur kas lėčiau, pikosekundinėje skalėje. Remiantis 2D spektrų duomenimis – pradiniuose laikuose nėra atitinkamų nediagonalių juostų – buvo padaryta išvada, kad tarpusavyje šios dvi molekulės nesąveikauja. Todėl buvo pasiūlyta, kad Chl *c* molekulės yra skirtingose komplekso vietose: viena yra apsupta Chl *a*, o kita gerokai nuo jų nutolusi. Tokia pasiūlyta pigmentų FCP komplekse išsidėstymo schema yra pavaizduota 2a pav. Ji leidžia paaiškinti tiek greitą, tiek ir lėtesnę pernašą.

Antra, buvo tiriama energijos pernašos dinamika FCP komplekse po sužadavimo į Fx S₂ juostą pasinaudojant dvispalve 2D spektroskopija. Tai reiškia, kad žadinimo ir zondavimo impulsai apėmė skirtingas spektrines sritis. Tokie eksperimentai yra itin reti dėl jų sudėtingumo. Eksperimentiniuose 2D spektruose buvo stebimas nuo žadinimo dažnio

besiskiriantis juostų elgesys. Tai sufleravo, kad FCP komplekse egzistuoja dvi spektroskopiškai skirtingos Fx rūšys, pramintos Fx_{red} ir Fx_{blue} . Siekiant tai patvirtinti, buvo atlikta analizė remiantis modifikuotais gesimo spektrais. Šios analizės esmė – kiekvieno 2D spektro taško evoliucija buvo aprašoma keturių eksponentiškai gęstančių funkcijų suma, kurių kiekviena turi savą ir nepriklausomą laiko skalę. To pasekoje buvo gauti dvimačiai laiko skalių ir juos atitinkančių amplitudžių pasiskirstymo žemėlapiai. Jie parodė, kad priklausomai nuo žadinimo dažnio, yra didelis heterogeniškumas tarp stebimų amplitudžių ir laiko skalių. Tai leido išskirti dviejų Fx būsenų savybes. Galiausiai, buvo pasiūlyta išsami sužadavimo energijos pernašos FCP komplekse schema, kuri pateikta 2b. Matyti, kad sužadinimas iš raudonesnių Fx molekulių į Chl *a* perduodamas greičiau ir efektyviau (su mažesniais nuostoliais) nei iš mėlynesnių Fx.

Molekulinių agregatų teorija ir spektroskopija

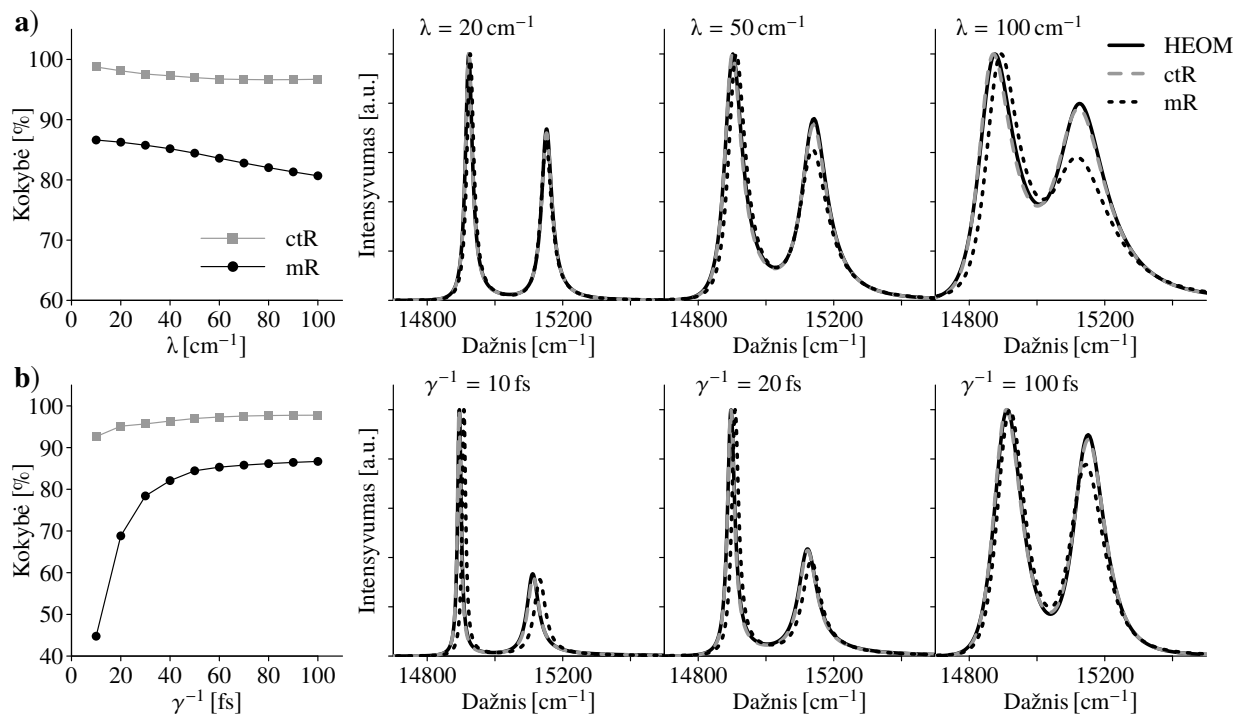
Antrajame disertacijos skyriuje yra aprašomas stipriojo ryšio hamiltonianas, kuris yra tinkamas aprašyti dinaminėms ir spektrinėms molekulinėms agregatų savybėms. Šis hamiltonianas leidžia įskaityti ne tik Frenkelio eksitonus, bet ir krūvio pernašos (CT, angl. „charge transfer“) būsenas. Taigi, galima aprašyti ne tik energijos pernašos, bet ir krūvio atskyrimo procesą. Tai yra itin svarbu nagrinėjant vyksmus fotosintetiniuose reakcijų centruose.

Taip pat skyriuje pateiktos išraiškos reikalingos skaičiuoti tiesinių spektrų (sugerties, tiesinio ir apskritiminio dichrozmo) linijos formas panaudojant ctR (angl. „complex time-dependent Redfield“) teoriją. Pirmą kartą ši teorija buvo išvesta sugerties spektrų modeliavimui [46], bet iki šiol ji nebuvo panaudota realiems skaičiavimams. Šios teorijos esmė yra atsižvelgimas į baigtines būsenų gyvavimo trukmes kompleksiniais ir nuo laiko priklausančiais nariais. Norint gauti šiuos narius reikia be papildomų artutinumų atlikti spektrinių atsako funkcijų skleidimą kumuliantais iki antros eilės narių. Tuo tarpu ankstesnėse teorijose į baigtines būsenų gyvavimo trukmes buvo atsižvelgiama fenomenologiškai. Svarbu, kad skaičiavimams naudojant ctR teoriją nereikia didelių kompiuterinių resursų.

Skyriuje pateiktas ctR ir keleto kitų apytikslių metodų palyginimas su tikslu HEOM (angl. „hierarchical equations of motion“) metodu. Tam tikslui buvo suskaičiuotos molekulinio dimero sugerties linijos formos. Dimero sistemos hamiltonianas yra

$$\hat{H}_S = \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon} + \Delta & J \\ J & \tilde{\epsilon} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Čia $\tilde{\epsilon}$ yra bendras energijos poslinkis (pasirinkta vertė buvo 15000 cm^{-1}), Δ yra energijų skirtumas, o J – rezonansinė sąveika. Sąveika su termostatu (aplinka) aprašoma Debajaus



3 pav.. Apytikšlių metodų kokybė (kairėje) ir sugerties linijos formos (dešinėje) esant skirtingiems a) reorganizacijos energijai λ , b) termostato relaksacijos spartai γ .

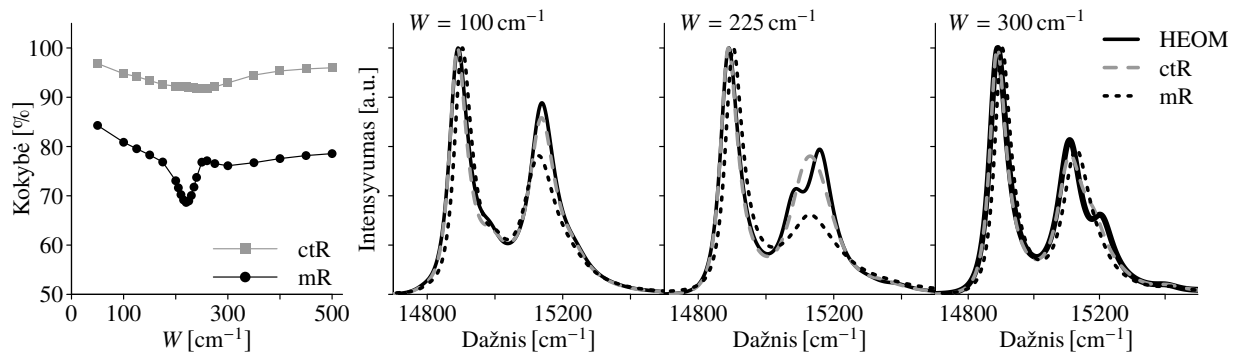
tipo spektiniu tankiu:

$$C''(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (2)$$

Čia λ yra reorganizacijos energija, o γ – termostato relaksacijos sparta. Skaičiuojant buvo pasirinktos tokios parametų vertės: $\Delta = 100 \text{ cm}^{-1}$, $J = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{-1} = 50 \text{ fs}$, $T = 77 \text{ K}$, kurios buvo paeiliui keičiamos. Tokios parametų vertės yra atitinka fotosintetinius molekulinis kompleksus [26]. Spektrinių linijos formų kokybė įvertinta parametru:

$$Q = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega (A^{\text{HEOM}}(\omega) \cap A^{\text{apytikslis}}(\omega))}{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega (A^{\text{HEOM}}(\omega) \cup A^{\text{apytikslis}}(\omega))}. \quad (3)$$

Čia $A^{\text{HEOM/apytikslis}}(\omega)$ yra HEOM arba apytiksliau metodu suskaičiuota sugerties linijos forma. Skirtingų metodų kokybės ir sugerties linijos formų priklausomybės nuo reorganizacijos energijos λ ir termostato relaksacijos spartos γ yra pateiktos 3 pav. Ten mR metodas reiškia išplitimo dėl baigtinių būsenų gyvavimo trukmių įskaitymą naudojant modifikuotos Redfildo teorijos pernašos spartas. Kaip matyti, ctR teorija duoda gerą sutapimą su HEOM metodu gautais rezultatais plačiame parametų verčių intervale. Visi kiti nagrinėti metodai davė mažiau tikslūs rezultatus. Tai leidžia daryti išvadą, kad ctR metodas turi gerą skaičiavimo kaštų ir gautų rezultatų tikslumo balansą ir yra rekomenduotinas naudoti, kad tikslesni metodai yra per brangūs.



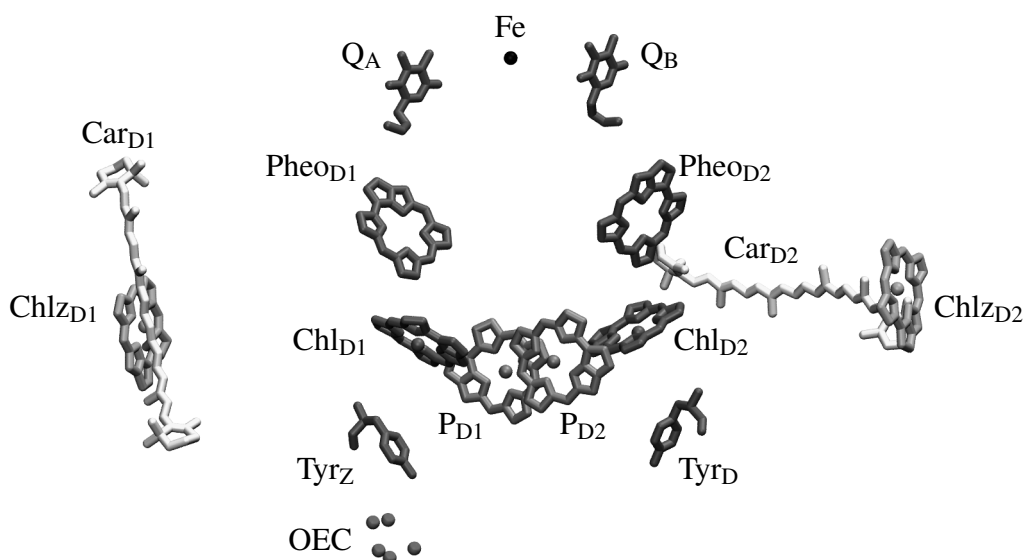
4 pav.. Apytikslių metodų kokybė (kairėje) ir sugerties linijos formos (dešinėje) esant skirtingiems virpesinės modos dažniams W . Kiti virpesinės modos parametrai yra $\lambda_d = 15 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma^{-1} = 500 \text{ fs}$, o kiti parametrai yra įtvirtintos (žr. tekstą). Eksitoninis energijos suskilimas tarp lygmenų yra $\approx 224 \text{ cm}^{-1}$.

Be to, gauti rezultatai parodė, kad naudojant modifikuotą Redfildo teoriją gaunamas prasčiausias sutapimas su tiksliais rezultatais, lyginant su kitomis apytikslėmis teorijomis. Modifikuota Redfildo teorija buvo išvesta norint aprašyti užpildų pernašą, o norint naudoti jos narius spektrų skaičiavimui reikia daryti keletą aproksimacijų. Detaliau jas panagrinęjus paaiškėjo, kad jos teisingos tik esant itin silpnai sistemos ir aplinkos sąveikai, tuo prieštaraujamos modifikuotos Redfildo teorijos idėjos. Šis rezultatas yra gana svarbus, nes daugelyje ankstesnių darbų modifikuota Redfildo teorija buvo naudota derinant modeliuotus molekulinį agregatų spektrus su eksperimentiniais ir taip gaunant sistemos modelio parametrus. Tai reiškia, kad modeliuojant gauti parametrai gali netinkamai atspindėti sistemą, o būti tiesiog naudojamos teorijos artefaktas. Disertacijoje pademonstruota, kad perskaičiavus spektrą su kita teorija įmanoma gauti labai ženkliai besiskiriančius rezultatus. Šie rezultatai rezultatai sukelia abejonių anksčiau gautų mikroskopinių modelių parametrai tikslumu.

Dar didesnis kontrastas tarp apytikslių metodų tikslumo yra, kai sistemos elektroniniai laisvės laipsniai sąveikauja su virpesiniais. Norint tai parodyti, į spektrinį tankį buvo įtrauktas narys, atspindintis vieną virpesinę modą:

$$C_d''(\omega) = \frac{2\lambda_d \omega W^2 \Gamma}{(\omega^2 - W^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}. \quad (4)$$

Pasirinkti parametrai $\lambda_d = 15 \text{ cm}^{-1}$ ir $\Gamma^{-1} = 500 \text{ fs}$. Skirtingų metodų kokybės ir sugerties linijos formų priklausomybės nuo virpesinio dažnio W yra pateiktos 4 pav. Matyti, kad ctR teorija duoda rezultatus kiekybiškai artimus tiksliesiems tada, kai virpesinės modos dažnis nėra artimas eksitoniniam energijų tarpui. Tačiau net esant rezonansinėms sąlygoms, ctR duoda gerą kokybinį sutapimą su HEOM teorija. Tuo tarpu kitos teorijos duoda daug mažiau tikslus rezultatus, kas ypač matyti esant rezonanso sąlygoms.



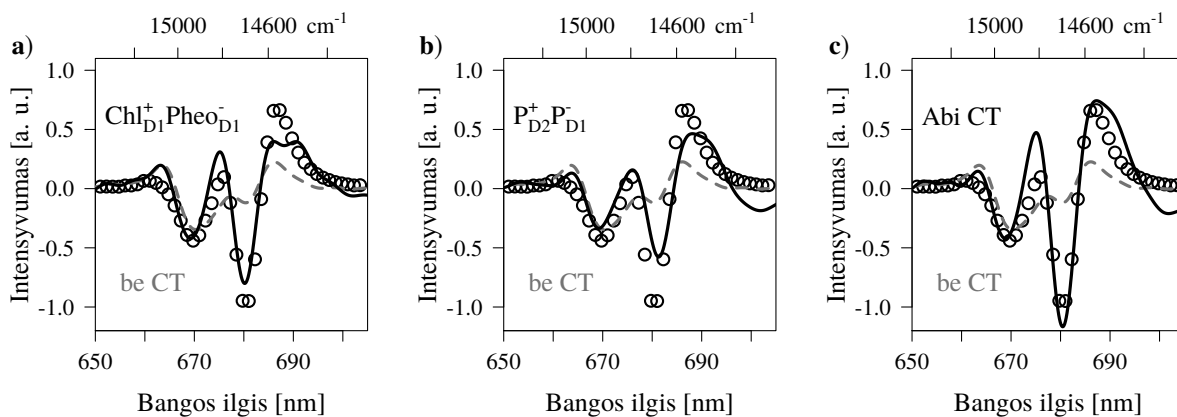
5 pav.. Pigmentų ir kitų kofaktorių išsidėstymas PSII RC. Duomenys paimti iš 3WU2 PDB struktūros [36]. Chlorofilų, feofitinų ir plastochinonų uodegos yra nupjautos dėl aiškumo. Paveikslas padarytas su VMD programine įranga [70].

Taip pat šiame skyriuje pirmą kartą išvestos išraiškos reikalingos skaičiuoti Štarko spektrus įskaitant išorinį elektrinį lauką kaip trikdį ir naudojant ctR teoriją. Toks aprašymas yra gerokai tikslesnis nei anksčiau literatūroje naudotos išraiškos [61,62]. Galiausiai, skyriuje pateiktos išraiškos reikalingos skaičiuoti 2D spektrus naudojant ctR teoriją.

Mikroskopinis antrosios fotosistemos reakcijų centro modelis

Trečiasis disertacijos skyrius skirtas PSII RC spektrų modeliavimui naudojant ctR teoriją. PSII yra ypatinga tuo, kad ji gali suskaldyti vandenį į molekulinį deguonį. Jos RC vyksta pirminis krūvio atskyrimas. PSII RC struktūra yra pavaizduota 5 pav. RC sudaro šešios Chl ir ir dvi feofitinų (Pheo) molekulės. Šie aštuoni pigmentai yra išsidėstę dvejose beveik simetriškose šakose, D1 ir D2. Du labai arti esantys pigmentai (P_{D1} ir P_{D2}) vadinami specialiąja pora. Kiekvienoje šakoje taip pat yra po pagalbinį chlorofilą $Chl_{D1/D2}$ ir feofitiną $Pheo_{D1}$. Šie šeši pigmentai sudaro RC branduolį. Tuo tarp abu periferiniai chlorofilai $Chl_{ZD1/D2}$ yra gana tolokai nuo branduolio ir pirminiame krūvio atskyrimo nedalyvauja. Daugelyje tyrimų buvo padaryta išvada, kad pirminis elektrono donoras yra Chl_{D1} pigmentas, taigi pirminė CT būseną yra $Chl_{D1}^+ Pheo_{D1}^-$ [63–67]. Keletas kitų darbų atkreipė dėmesį į specialiosios poros CT būsenos $P_{D2}^+ P_{D1}^-$ svarbą [62, 68, 69].

Skyriuje yra pateiktas PSIIRC stipriojo ryšio modelis, į kurį įtraukta viena CT būseną. Modelio parametrai (pigmentų energijos, tinkle, sąveikos su virpesiniais laisvės laipsniais stiprumas) buvo nustatyti derinant suskaičiuotus spektrus su eksperimentiniais rezultatais. Konkrečiau, buvo derinami sugerties, skirtuminės sugerties, tiesinio ir apskritinio dichroizmo spektrai įvairiose temperatūrose – nuo 6 iki 298 K. Buvo gautas geras



6 pav.. PSII RC Štarko spektrai esant 77 K temperatūrai. Juodi apskritimai žymi eksperimentinius duomenis (paimtus iš šaltinio [72]), juoda išsiline linija žymi skaičiavimus, kai į modelį įtraukta a) $\text{Chl}_{\text{D1}}^+ \text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ CT būseną, b) $\text{P}_{\text{D2}}^+ \text{P}_{\text{D1}}^-$ CT būseną, c) abi CT būsenos. CT būsenų parametrai buvo derinami atskirai a) ir b) atvejais. Atveju c) skaičiavimai buvo atlikti paimant CT būsenų parametrus iš a) ir b) ir daugiau nekeisti. Pilka brūkšninė linija žymi skaičiavimus be CT būsenų.

sutapimas su eksperimentiniais rezultatais. Taip pat modelio parametrai buvo apriboti suskaičiuojant papildomų nepriklausomų spektrų. Gautos parametru vertės ganėtinai skiriasi nuo ankstesnių skaičiavimų, kuriuose buvo naudota modifikuota Redfildo teorija [71].

Taip pat panaudojant ctR teoriją buvo sumodeliuoti 77 K PSII RC Štarko spektrai. Skaičiavimų palyginimas su eksperimentiniais rezultatais pateiktas 6 pav. Modeliavimas buvo atliktas į modelį įtraukus arba $\text{Chl}_{\text{D1}}^+ \text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ arba $\text{P}_{\text{D2}}^+ \text{P}_{\text{D1}}^-$ CT būseną, o jos parametru vertės (energija, netvarka, sąveika su molekulinio sužadavimo būsenomis, sąveikos su aplinka stiprumas) buvo gautos derinant suskaičiuotus ir eksperimentinius spektrus. Matyti, kad skaičiavimai su $\text{Chl}_{\text{D1}}^+ \text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ būseną duoda rezultatus artimesnius eksperimentiniams (~ 680 nm juostos amplitudė ir nebuvimas ~ 700 nm juostos), skirtingai nuo ankstesnių skaičiavimų [62]. Taip pat atkreiptinas dėmesys į tai, kad skaičiavimai be jokių CT būsenų (brūkšninės linijos 6 pav.) duoda kur kas blogesnius rezultatus nei skaičiavimai su bent viena CT būseną. Skaičiavimai su dviem CT būsenomis parodė, kad kai kurios spektro vietos geriau, o kai kurios – blogiau sutampa su eksperimentiniais rezultatais (lyginant su skaičiavimais tik su viena $\text{Chl}_{\text{D1}}^+ \text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ būseną). Apibendrinus šiuos rezultatus, padaryta išvada, kad Štarko spektrų skaičiavimas labiau tinka ne nustatyti CT būsenų parametru vertes, o apriboti tas vertes, kurios gaunamos iš laikinės skyros spektrų derinimo.

Taip pat skyriuje pristatyti preliminarūs PSII RC 2D spektrų skaičiavimai, pasinaudojant sukurtu modeliu ir ctR teorija. Nors šiuose skaičiavimuose nebuvo įskaityta CT būseną, suskaičiuoti spektrai geriau sutampa su eksperimentiniais negu ankstesni mūsų skaičiavimai naudojant modifikuotą Redfildo teoriją [71]. Siekiant dar geresnio sutap-

imo, modelio parametrus reikia šiek tiek modifikuoti remiantis 2D spektrų skaičiavimo rezultatais.

Galiausiai, skyriuje pateikti demonstracinio pobūdžio skaičiavimai, parodantys kaip sąveika su konkrečiomis virpesinėmis modomis gali įtakoti krūvio atskyrimo dinamiką. Aukštos rezoliucijos eksperimentinių PSII RC 2D spektrų analizė parodė, kad spektruose matomos osciliacijos tam tikrais dažniais, kurių dauguma yra susijusi su chlorofilo molekulės vidiniais svyravimais [20]. Disertacijoje pateikti skaičiavimai pademonstravo galimą šių modų įtaką. Buvo pasirinktas paprastas modelis sudarytas iš dviejų pigmentų ir vienos CT būsenos. Skaičiavimai atlikti formaliai tikslia HEOM teorija. Rezultatai parodė, kad jeigu virpesinės modos yra koherentinės, ir jeigu energijos tarpas tarp elektroninių lygmenų yra artimas virpesiniam dažniui (artimos rezonansui sąlygos), tada galimas krūvio atskyrimo pagreitėjimas. Svarbus dalykas, kad gautas pagreitėjimas buvo šuolinio, o ne tolydinio pobūdžio. Taip pat atkreiptinas dėmesys, kad gautas pagreitėjimas nėra susijęs su Redfildo teorijos tipo mechanizmais, nes pagreitėjimui nebuvo būtina tikslaus rezonanso sąlyga.

Literatūra

- [1] R. E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. 2nd edition (Wiley Blackwell, Chichester, 2014).
- [2] A. V. Ruban. *The Photosynthetic Membrane: Molecular Mechanisms and Biophysics of Light Harvesting* (Wiley, Chichester, 2013).
- [3] P. Hannaford, editor. *Femtosecond Laser Spectroscopy* (Springer, New York, 2005).
- [4] W. W. Parson. *Modern Optical Spectroscopy*. 2nd edition (Springer-Verlag, Berlin, 2015).
- [5] M. G. Rockley, M. W. Windsor, R. J. Cogdell, and W. W. Parson. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **72**, 2251–2255, 1975.
- [6] D. Holten and M. W. Windsor. *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **7**, 189–227, 1978.
- [7] V. Shuvalov, A. Klevanik, A. Sharkov, P. Kryukov, and K. Bacon. *FEBS Lett.* **107**, 313–316, 1979.
- [8] N. W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, and W. W. Parson. *Biochemistry* **24**, 7516–7521, 1985.
- [9] M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, M. Seibert, and Govindjee. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **86**, 524–528, 1989.
- [10] S. Hess, M. Chachisvilis, K. Timpmann, M. R. Jones, G. J. Fowler, C. N. Hunter, and V. Sundström. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **92**, 12333–12337, 1995.
- [11] D. M. Jonas. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 425–463, 2003.
- [12] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming. *Nature* **434**, 625–628, 2005.
- [13] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mančal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming. *Nature* **446**, 782–786, 2007.

- [14] J. A. Myers, K. L. M. Lewis, F. D. Fuller, P. F. Tekavec, C. F. Yocum, and J. P. Ogilvie. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2774–2780, 2010.
- [15] J. Dostál, T. Mančal, R. Augulis, F. Vácha, J. Pšenčík, and D. Zigmantas. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11611–11617, 2012.
- [16] E. Harel and G. S. Engel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 706–711, 2012.
- [17] J. M. Anna, E. E. Ostroumov, K. Maghlaoui, J. Barber, and G. D. Scholes. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3677–3684, 2012.
- [18] G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, M. Ballottari, R. Bassi, and G. R. Fleming. *Nat. Chem.* **4**, 389–395, 2012.
- [19] E. Romero, R. Augulis, V. I. Novoderezhkin, M. Ferretti, J. Thieme, D. Zigmantas, and R. V. Grondelle. *Nat. Phys.* **10**, 676–682, 2014.
- [20] F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. Senlik, D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, and J. P. Ogilvie. *Nat. Chem.* **6**, 706–711, 2014.
- [21] P. Tian, D. Keusters, Y. Suzaki, and W. S. Warren. *Science* **300**, 1553–1555, 2003.
- [22] S. T. Cundiff. *J. Opt. Soc. Am. B* **29**, A69–A81, 2012.
- [23] S. Ruetzel, M. Diekmann, P. Nuernberger, C. Walter, B. Engels, and T. Brixner. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 4764–4769, 2014.
- [24] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd edition (Springer, New York, 2011).
- [25] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electron Processes in Organic Crystals* (Oxford University Press, New York/Oxford, 1999).
- [26] H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle. *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [27] J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, and M. E. Michel-Beyerle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **95**, 12759–12765, 1998.
- [28] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil. *Chem. Rev.* **104**, 4971–5004, 2004.
- [29] V. May and O. Kühn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 2nd edition (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).

- [30] L. Valkunas, D. Abramavicius, and T. Mančal. *Molecular Excitation Dynamics and Relaxation: Quantum Theory and Spectroscopy* (Wiley-VCH, Berlin, 2013).
- [31] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, and H. Michel. *J. Mol. Biol.* **180**, 385 – 398, 1984.
- [32] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, and H. Michel. *Structure* **4**, 581–597, 1996.
- [33] N. Kamiya and J.-R. Shen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 98–103, 2003.
- [34] A. Ben-Shem, F. Frolow, and N. Nelson. *Nature* **426**, 630–635, 2003.
- [35] Z. Liu, H. Yan, K. Wang, T. Kuang, J. Zhang, L. Gui, X. An, and W. Chang. *Nature* **428**, 287–292, 2004.
- [36] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, and N. Kamiya. *Nature* **473**, 55–60, 2011.
- [37] X. Wei, X. Su, P. Cao, X. Liu, W. Chang, M. Li, X. Zhang, and Z. Liu. *Nature* **534**, 69–74, 2016.
- [38] T. Renger. *Photosynth. Res.* **102**, 471–485, 2009.
- [39] E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, H. Fey, C. Büchel, and R. van Grondelle. *Photosynth. Res.* **86**, 241–50, 2005.
- [40] N. Gildenhoff, J. Herz, K. Gundermann, C. Büchel, and J. Wachtveitl. *Chem. Phys.* **373**, 104–109, 2010.
- [41] N. Gildenhoff, S. Amarie, K. Gundermann, A. Beer, C. Büchel, and J. Wachtveitl. *Biochim. Biophys. Acta* **1797**, 543–549, 2010.
- [42] D. Kosumi, M. Kita, R. Fujii, M. Sugisaki, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, and H. Hashimoto. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2659–2664, 2012.
- [43] L. Chen, R. Zheng, Q. Shi, and Y. J. Yan. *J. Chem. Phys.* **131**, 094502, 2009.
- [44] J. Ma and J. Cao. *J. Chem. Phys.* **142**, 094106, 2015.
- [45] K. Ohta, M. Yang, and G. R. Fleming. *J. Chem. Phys.* **115**, 7609–7621, 2001.
- [46] T. Renger and R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.* **116**, 9997–10019, 2002.
- [47] M. Yang. *J. Chem. Phys.* **123**, 124705, 2005.
- [48] M. Schröder, U. Kleinekathöfer, and M. Schreiber. *J. Chem. Phys.* **124**, 084903, 2006.

- [49] M. Schröder, M. Schreiber, and U. Kleinekathöfer. *J. Lumin.* **125**, 126–132, 2007.
- [50] T. Mančal, V. Balevičius, and L. Valkunas. *J. Phys. Chem. A* **115**, 3845–3858, 2011.
- [51] L. Banchi, G. Costagliola, A. Ishizaki, and P. Giorda. *J. Chem. Phys.* **138**, 184107, 2013.
- [52] T.-C. Dinh and T. Renger. *J. Chem. Phys.* **142**, 034104, 2015.
- [53] S. R. Greenfield and M. R. Wasielewski. *Photosynth. Res.* **48**, 83–97, 1996.
- [54] J. Dekker and R. Van Grondelle. *Photosynth. Res.* **63**, 195–208, 2000.
- [55] B. A. Diner and F. Rappaport. *Annu. Rev. Plant Biol.* **53**, 551–580, 2002.
- [56] F. Rappaport and B. A. Diner. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 259–272, 2008.
- [57] G. Renger and T. Renger. *Photosynth. Res.* **98**, 53–80, 2008.
- [58] S. Vassiliev and D. Bruce. *Photosynth. Res.* **97**, 75–89, 2008.
- [59] T. Renger and E. Schlodder. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **104**, 126–141, 2011.
- [60] H. van Amerongen and R. Croce. *Photosynth. Res.* **116**, 251–263, 2013.
- [61] O. J. G. Somsen, V. Chernyak, R. N. Frese, R. van Grondelle, and S. Mukamel. *J. Phys. Chem. B* **102**, 8893–8908, 1998.
- [62] V. I. Novoderezhkin, J. P. Dekker, H. van Amerongen, and R. van Grondelle. *Biophys. J.* **93**, 1293–1311, 2007.
- [63] M. E. van Brederode and R. van Grondelle. *FEBS Lett.* **455**, 1 – 7, 1999.
- [64] V. I. Prokhorenko and A. R. Holzwarth. *J. Phys. Chem. B* **104**, 11563–11578, 2000.
- [65] B. A. Diner, E. Schlodder, P. J. Nixon, W. J. Coleman, F. Rappaport, J. Lavergne, W. F. J. Vermaas, and D. A. Chisholm. *Biochemistry* **40**, 9265–9281, 2001.
- [66] G. Raszweski, W. Saenger, and T. Renger. *Biophys. J.* **88**, 986–998, 2005.
- [67] A. R. Holzwarth, M. G. Müller, M. Reus, M. Nowaczyk, J. Sander, and M. Rögner. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 6895–6900, 2006.
- [68] E. Romero, I. H. M. van Stokkum, V. I. Novoderezhkin, J. P. Dekker, and R. van Grondelle. *Biochemistry* **49**, 4300–4307, 2010.
- [69] V. I. Novoderezhkin, E. Romero, J. P. Dekker, and R. van Grondelle. *ChemPhys-Chem* **12**, 681–688, 2011.

- [70] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. *J. Mol. Graphics* **14**, 33–38, 1996.
- [71] A. Gelzinis, L. Valkunas, F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, S. Mukamel, and D. Abramavicius. *New J. Phys.* **15**, 075013, 2013.
- [72] R. N. Frese, M. Germano, F. L. de Weerd, I. H. M. van Stokkum, A. Y. Shkuropatov, V. A. Shuvalov, H. J. van Gorkom, R. van Grondelle, and J. P. Dekker. *Biochemistry* **42**, 9205–9213, 2003.

Disertanto mokslinių publikacijų sąrašas

Mokslinės publikacijos disertacijos tema:

1. V. Butkus, D. Abramavicius, A. Gelzinis, L. Valkunas, „Two-dimensional optical spectroscopy of molecular aggregates“, *Lith. J. Phys.* **50**, 267-303, 2010.
2. A. Gelzinis, L. Valkunas, F. D. Fuller, J. P. Ogilvie, S. Mukamel, D. Abramavicius, „Tight-binding model of the photosystem II reaction center: application to two-dimensional electronic spectroscopy“, *New J. Phys.* **15**, 075013, 2013.
3. E. Songaila, R. Augulis, A. Gelzinis, V. Butkus, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Zigmantas, D. Abramavicius, L. Valkunas, „Ultrafast energy transfer from chlorophyll c_2 to chlorophyll a in fucoxanthin–chlorophyll protein complex“, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3590-3595, 2013.
4. F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. Senlik, D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie, „Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis“, *Nat. Chem* **6**, 706-711, 2014.
5. A. Gelzinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Abramavicius, D. Zigmantas, L. Valkunas, „Mapping energy transfer channels in fucoxanthin–chlorophyll protein complex“, *Biochim. Biophys. Acta*, **1847**, 241-247, 2015.
6. V. Butkus, A. Gelzinis, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Zigmantas, L. Valkunas, D. Abramavicius, „Coherence and population dynamics of chlorophyll excitations in FCP complex: Two-dimensional spectroscopy study“, *J. Chem. Phys.* **142**, 212414, 2015.
7. A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, „Absorption lineshapes of molecular aggregates revisited“, *J. Chem. Phys.* **142**, 154107, 2015.

Disertacijos rašymo metu dar nepaskelbtos mokslinės publikacijos:

1. A. Gelzinis, R. Augulis, V. Butkus, B. Robert, L. Valkunas, „Two-dimensional spectroscopy for biologists: application to fucoxanthin–chlorophyll protein complex“, ruošiamas spaudai.
2. A. Gelzinis, D. Abramavicius, J. Ogilvie, L. Valkunas, „Spectroscopic properties of photosystem II reaction center revisited“, išsiųsta į *J. Chem. Phys.*

Mokslinės publikacijos ne disertacijos tema:

1. V. Butkus, A. Gelzinis, L. Valkunas, „Quantum coherence and disorder-specific effects in simulations of 2D spectra of one-dimensional J-aggregates“, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3876–3885, 2011.
2. A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, „Non-Markovian effects in time-resolved fluorescence spectrum of molecular aggregates: tracing polaron formation“, *Phys. Rev. B* **84**, 245430, 2011.
3. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, T. Mančal, L. Valkunas, „Excitation dynamics and relaxation in a molecular heterodimer“, *Chem. Phys.* **404**, 94–102, 2012.
4. V. Balevičius Jr., A. Gelzinis, D. Abramavicius, L. Valkunas, „Excitation energy transfer and quenching in a heterodimer: Applications to the carotenoid–phthalocyanine dyads“, *J. Phys. Chem. B* **117**, 11031–11041, 2013.
5. V. Chorošajev, A. Gelzinis, L. Valkunas, D. Abramavicius, „Dynamics of exciton-polaron transition in molecular assemblies: The variational approach“, *J. Chem. Phys.* **140**, 244108, 2014.
6. J. Chmeliov, A. Gelzinis, E. Songaila, R. Augulis, C. D. P. Duffy, A. V. Ruban, L. Valkunas, „The nature of self-regulation in photosynthetic light-harvesting antenna“, *Nat. Plants*, **2**, 16045, 2016.
7. V. Chorošajev, A. Gelzinis, L. Valkunas, D. Abramavicius, „Benchmarking the stochastic time-dependent variational approach for excitation dynamics in molecular aggregates“, *Chem. Phys.*, **481**, 108–116, 2016.
8. J. Pan, A. Gelzinis, V. Chorošajev, M. Vengris, S. S. Senlik, J.-R. Shen, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie, „Ultrafast energy transfer within the photosystem II core complex“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 15356–15367, 2017.

Konferencijos, kuriose pristatyti tyrimų rezultatai:

1. A. Gelžinis, L. Valkūnas, D. Abramavičius, „Antrosios fotosistemos reakcinio centro dvimatė optinė spektroskopija“, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2013.
2. A. Gelzinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Abramavicius, D. Zigmantas, L. Valkunas, „Energy transfer pathways in fucoxanthin–chlorophyll protein complex revealed by two dimensional optical spectroscopy“, 11th Nordic Femtochemistry conference 2014, Vilnius, 2014.

-
3. A. Gelzinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Abramavicius, D. Zigmantas, L. Valkunas, „Mapping energy transfer flow in fucoxanthin-chlorophyll protein complex“, Workshop on Ultrafast Processes in Photosynthesis. New Vistas at ELI-ALPS, Szeged, Vengrija, 2014.
 4. A. Gelzinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Abramavicius, D. Zigmantas, L. Valkunas, „Insights to excitation energy transfer in fucoxanthin–chlorophyll protein complex using two-dimensional electronic spectroscopy“, Light-Harvesting Processes, Banz, Vokietija, 2015.
 5. A. Gelžinis, V. Butkus, E. Songaila, R. Augulis, A. Gall, C. Büchell, B. Robert, D. Abramavičius, D. Zigmantas, L. Valkūnas, „Energijos pernaša ir koherentiniai reiškiniai fukoksantinų ir chlorofilų baltyminiame komplekse“, 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2015.
 6. A. Gelzinis, S. S. Senlik, J. P. Ogilvie, D. Abramavicius, L. Valkunas, „New simulations of 2D spectra of photosystem II reaction center“, The 8th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, CMDS 2016, Groningen, Nyderlandai, 2016.
 7. A. Gelzinis, J. P. Ogilvie, D. Abramavicius, L. Valkunas, „Spectroscopic properties of photosystem II reaction center revisited“, Light-Harvesting Processes, Banz, Vokietija, 2017.

Apie autorių

Andrius Gelžinis gimė 1989 metais Vilniuje. 2007 metais baigė Vilniaus Salomėjos Nėries gimnaziją. 2011 metais *Cum Laude* diplomu baigė Kompiuterinės fizikos studijų programą Vilniaus Universiteto Fizikos fakultete. 2013 metais *Magna Cum Laude* diplomu baigė Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programą Vilniaus Universiteto Fizikos fakultete. Tais pačiais metais priimtas į doktorantūros studijas Vilniaus Universitete. 2015 metais stažavosi Mičigano Universitete.

Summary

SPECTROSCOPY OF PHOTOSYNTHETIC MOLECULAR COMPLEXES. THEORETICAL MODELING AND ANALYSIS

In this thesis, several things were accomplished. First, a pedagogical introduction to the two-dimensional (2D) optical spectroscopy was made, followed with a report on the analysis of the 2D spectroscopy data of the fucoxanthin–chlorophyll protein (FCP) complex, a major light-harvesting antenna from diatoms. Second, a tight-binding Hamiltonian was presented and the complex time-dependent Redfield (ctR) theory was developed to describe linear and nonlinear optical spectra of molecular photosynthetic complexes. Third, the ctR theory then was applied to construct a microscopic model of the photosystem II reaction center (PSII RC).

In the first chapter, the 2D spectroscopy was introduced. We attempted to ease the transition from the pump–probe to the 2D spectroscopy by making a detailed explanation of its many features. This was done by considering many examples from simple model systems. Later in the chapter, we reported the analysis of the 2D spectra of the FCP complex. FCP is the major light harvesting complex from diatoms, which contribute heavily to the global primary production. Unfortunately, the crystal structure of FCP is not available yet, thus detailed microscopic models are not possible. First, the role of the chlorophyll (Chl) *c* pigment in FCP was studied. Analysis of the experimental 2D spectra at room temperature suggested an ultrafast energy transfer from Chl *c* to Chl *a* pigments. We constructed a simple theoretical model, which supported this conclusion. Further analysis of 77 K 2D spectra have shown the existence of two spectrally distinct Chl *c* molecules. Knowledge of the relevant energy transfer mechanisms and their characteristic timescales allowed us to suggest a possible structural arrangement of Chl pigments in the FCP complex. Second, the energy transfer cascades in FCP after the excitation of the fucoxanthin (Fx) S_2 band was investigated with the help of the two color 2D spectroscopy. Analysis of the experimental data implied that there are spectroscopically distinct Fx species in the FCP complex. A more detailed picture was revealed by analyzing the data in terms of the modified decay associated spectra, which revealed a considerable heterogeneity in timescales and amplitudes. This lead to a proposed detailed scheme of the energy transfer pathways in the FCP complex.

In the second chapter we presented a tight-binding Hamiltonian suitable to describe dynamical and spectroscopic properties of various molecular aggregates. We also presented derivations of expressions for the spectroscopic lineshapes in terms of the ctR theory. In addition, we presented an investigation of several methods that differently account for the off-diagonal fluctuations when calculating the absorption lineshape. Our results clearly indicate that the ctR theory gives good agreement with an exact HEOM theory over

a wide parameter range and should be considered for simulations when an exact theory is unavailable or too costly computationally. We concluded that when calculating spectroscopic lineshapes using the lineshape function formalism, instead of simple lifetime broadening terms, complex and time-dependent terms should be used. Neglect of the imaginary part induces nonuniform peak shifts, while the Markovian approximation reduces the overall accuracy of the calculated lineshapes. Additionally, we found that accounting for the off-diagonal fluctuations with the modified Redfield lifetimes gives much poorer agreement with the exact lineshapes. This was explained by analyzing the approximations needed to obtain that level of description. We also extended the ctR theory to describe the Stark spectrum. Though the obtained expression is somewhat computationally expensive, it allows calculations of Stark spectrum on the same footing as absorption. Finally, here we presented expressions needed to calculate the 2D spectra using the ctR theory.

In the third chapter, we revisited the spectroscopic properties of the PSII RC using the ctR theory for optical lineshapes. We constructed a model based on the tight-binding Hamiltonian, including a single charge transfer (CT) state. The parameters of the model were obtained by fitting nine linear spectra (absorption, linear and circular dichroism), and then further tested by calculations of other independent spectra. Our simulations are in a good to excellent agreement with all the experimental spectra. The parameter values of our model differ from the previous models based on the modified Redfield theory. Additionally, we used the ctR theory expressions to calculate the Stark spectrum of the PSII RC. We concluded that even an optimized model cannot explain the Stark spectrum of the PSII RC without an inclusion of CT states. $\text{Chl}_{\text{D1}}^+ \text{Pheo}_{\text{D1}}^-$ is most probably the primary CT state, but the Stark spectrum could be also influenced by other states. Calculations of the Stark spectrum should be used to constrain the CT state parameters obtained by fitting the time-resolved data. We also presented some preliminary calculations of the 2D spectra of the PSII RC, using our model and the ctR theory expressions. Our recent results appear to better match the experimental data than our previous model, but to improve the agreement even more additional steps are needed, which were identified. Finally, we reported a proof of concept demonstration of how the presence of coherent vibrations could influence the rate of charge separation in the PSII RC. It was found that noticeable effects can be obtained only when the frequency of vibration is close to the energy gaps in the system. Nonetheless, the mechanism is not of Redfield type, as exact resonance conditions are not needed.

About the author

Andrius Gelžinis was born in 1989 in Vilnius, Lithuania. In 2009 he received his *Cum Laude* Bachelor degree in Computing Physics at Vilnius University. In 2013 he received his *Magna Cum Laude* Master degree in Theoretical Physics and Astrophysics.