

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация. В данной работе при помощи нестационарных расчетов теории функционала плотности (TD-DFT и TD-DFTB) были изучены оптические свойства В800 части светособирающего комплекса 2 (LH2) *Rhodoblastus acidophilus* и входящей в его состав молекулы бактериохлорофилла *a* (BChl *a*). Показано отсутствие каких-либо существенных эффектов, возникающих в результате взаимодействия соседних молекул BChl *a* и, как следствие, независимость спектральных характеристик В800 со структурной организацией этих молекул. Была показана важность использования нестационарных расчетов для правильного описания спектра поглощения BChl *a*.

2. Тема работы. Оптические свойства и структурные параметры органических, природоподобных и синтетических фотоннокристаллических слоистых систем.

3. Состав коллектива.

Коршунов Максим Михайлович, д.-р. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, профессор кафедры теоретической физики и волновых явлений Института инженерной физики и радиоэлектроники ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Член-корреспондент Российской академии наук, отделение физических наук РАН, email: mkorshunov@gmail.com.

Бегунович Людмила Витальевна, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Отдела молекулярной электроники Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», email: lyuda.illuzia@gmail.com.

4. Информация о гранте. Госзадание Минобрнауки России, № FWES-2025-0023, «Оптические свойства и структурные параметры органических,

природоподобных и синтетических фотоннокристаллических слоистых систем» (2025-2027 годы), руководитель – Коршунов Максим Михайлович.

5. Научное содержание работы.

5.1 Постановка задачи. Исследование оптических свойств В800 части светособирающего комплекса 2.

5.2 Современное состояние проблемы.

Процесс фотосинтеза привлекает внимание исследователей благодаря высокой эффективности преобразования световой энергии в энергию химических связей. Поступление энергии для последующих биохимических реакций осуществляется светособирающими комплексами LH2 и LH1, которые отвечают за поглощение и передачу падающей солнечной энергии [1]. Периферический светособирающий комплекс LH2 пурпурных несерных бактерий *Rhodoblastus acidophilus* является широко распространенной моделью [2] для исследования поглощения в таких комплексах благодаря своей относительно простой структуре. Этот комплекс состоит из 18 чередующихся α - и β -белковых спиралей, 9 молекул родопина *b*-D-глюкозида и 27 молекул BChl *a*, которые расположены в два кольца, одно над другим. Два характерных пика LH2, образующих так называемую полосу поглощения Qu в ближней инфракрасной области, относятся к плотно (В850) упакованному кольцу из восемнадцати BChl *a* и к свободно (В800) упакованному кольцу из девяти молекул BChl *a* [3]. В работе мы сосредоточились на кольце из девяти молекул BChl *a* ввиду его более простой структуры. В дальнейшем планируется построение более сложных моделей и описания других частей LH комплекса. Возможные экситонные эффекты не принимались во внимание, поскольку возникновение коллективных возбужденных состояний в кольце В800 крайне маловероятно ввиду большого расстояния между молекулами BChl *a* [4].

1. Mirkovic T., Ostroumov E.E., Anna J.M., van Grondelle R., Govindjee, Scholes G.D. Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms. Chem. Rev. 2017; 117: 249–93. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>.
2. Maity S., Kleinekathöfer U. Recent progress in atomistic modeling of light-harvesting complexes: a mini review. Photosynth. Res. 2023; 156: 147–62. <https://doi.org/10.1007/s11120-022-00969-w>.
3. Cherezov, V.; Clogston, J.; Papiz, M.Z.; Caffrey, M. Room to Move: Crystallizing Membrane Proteins in Swollen Lipidic Mesophases. Journal of Molecular Biology 2006, 357, 1605–1618. doi:10.1016/j.jmb.2006.01.049.
4. Begunovich L.V., Kovaleva E.A., Korshunov M.M., Shabanov V.F. Absorption spectra of the purple nonsulfur bacteria light-harvesting complex: A DFT study of the B800 part. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2024; 450: 115454. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115454>.

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Для построения модели была использована экспериментально полученная PDB структура 2FKW [1] из которой были взяты девять молекул BChl *a*, образующие кольцо B800. Белковое окружение молекул BChl *a* не было включено в модель, что позволило исключить влияние аминокислотного окружения на пигменты и позволило оценить взаимодействия непосредственно между соседними молекулами BChl *a*. Для сравнения также была рассчитана структура изолированной молекулы BChl *a*. Расчеты проводились в программном пакете DFTB+ с использованием DFTB3 варианта метода DFTB, стандартного набора параметров 3ОВ [2-4] и коррекции D3 [5-6] для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также в программном пакете VASP, что позволило учесть важное влияние хартри-фоковского (HF) обмена на оптические свойства BChl *a* [7]. При этом оптимизация геометрии молекул была проведена при помощи функционала GGA-PBE с использованием базиса плоских волн с энергией обрезания 400 эВ, а также PAW формализма. Вектор *b* соответствовал экспериментальному расстоянию между молекулами в B800 (21,1 Å), в направлениях *a* и *c* использовались вакуумные промежутки для устранения влияния соседних

ячеек. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло $2 \cdot 10^{-4}$ Хартри/бор. Оптические свойства изолированной молекулы BChl *a* были рассчитаны методами TD-DFT и TD-DFTB, расчет оптических свойств B800 кольца – только методом TD-DFTB по причине большого размера системы. В программном пакете VASP нестационарные расчеты проводились в рамках формализма Касиды [8], в программном пакете DFTB+ – как методом Касиды [9], так и вычислением эволюции электронной динамики в реальном времени [10].

1. RCSB PDB - 2FKW: Structure of LH2 from Rps. acidophila crystallized in lipidic mesophases n.d. <https://www.rcsb.org/structure/2FKW> (accessed September 26, 2023).

2. X. Lu, M. Gaus, M. Elstner, Q. Cui, Parametrization of DFTB3/3OB for magnesium and zinc for chemical and biological applications, Journal of Physical Chemistry B 119 (2015) 1062–1082. https://doi.org/10.1021/JP506557R/SUPPL_FILE/JP506557R_SI_002.XLSX.

3. M. Gaus, X. Lu, M. Elstner, Q. Cui, Parameterization of DFTB3/3OB for sulfur and phosphorus for chemical and biological applications, J Chem Theory Comput 10 (2014) 1518–1537. https://doi.org/10.1021/CT401002W/SUPPL_FILE/CT401002W_SI_001.XLS.

4. M. Gaus, A. Goez, M. Elstner, Parametrization and benchmark of DFTB3 for organic molecules, J Chem Theory Comput 9 (2013) 338–354. https://doi.org/10.1021/CT300849W/SUPPL_FILE/CT300849W_SI_001.XLS.

5. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, Journal of Chemical Physics 132 (2010) 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.

6. S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, J. Comput. Chem 32 (2011) 1456. <https://doi.org/10.1002/jcc>.

7. Begunovich L.V., Kovaleva E.A., Korshunov M.M., Shabanov V.F. Absorption spectra of the purple nonsulfur bacteria light-harvesting complex: A DFT study of the B800 part. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2024; 450: 115454. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115454>.

8. M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, Phys Rev B 73 (2006) 045112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045112>.

9. T.A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, Th. Frauenheim, Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory, Phys Rev B 63

(2001) 085108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.085108>.

10. F.P. Bonafé, B. Aradi, B. Hourahine, C.R. Medrano, F.J. Hernández, T. Frauenheim, C.G. Sánchez, A Real-Time Time-Dependent Density Functional Tight-Binding Implementation for Semiclassical Excited State Electron–Nuclear Dynamics and Pump–Probe Spectroscopy Simulations, *J Chem Theory Comput* 16 (2020) 4454–4469. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b01217>.

5.4 Полученные результаты.

Расчеты оптических свойств молекулы BChl *a* показали сопоставимость результатов гибридных DFT методов и параметризованного DFTB3. В спектре поглощения видны как пики Core, так и характеристические пики в Q области. Рассчитанный DFTB3 методом спектр поглощения кольца B800 в отсутствии белкового окружения идентичен спектру поглощения изолированной молекулы. Положение пика Q_y находится на длине волны около 700 нм по сравнению с экспериментально известным значением 800 нм. Эти результаты свидетельствует об отсутствии какого-либо существенного взаимодействия между молекулами в кольце B800 из-за большого расстояния между ними. Этот результат хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами для оптических свойств BChl *a*, полученными в результате расчетов методом DFT [1-2].

Затем был использован метод Касиды для получения энергий и интенсивностей оптических переходов из расчетов DFTB и HSE06. Расчет TD-HSE06 демонстрирует заметный гипсохромный сдвиг пиков Q_x и Q_y относительно пиков в диэлектрической матрице, зависящей от частоты основного состояния. Таким образом, при исследовании оптических свойств пигментов, таких как BChl *a*, нельзя избежать процедуры, зависящей от времени. Спектры оптического поглощения, полученные в результате расчетов методом Касиды, хорошо воспроизводят данные расчетов электронной динамики.

Теоретические уровни HSE06 и DFTB демонстрируют, что пик Q_y находится на длине волны ~660-680 нм. В положении пика Q_x наблюдается

большее расхождение, так как TD-HSE06 обеспечивает более высокую энергию для этого перехода. О таком расхождении ранее сообщалось в литературе для различных функционалов обменной корреляции [3]. Тем не менее, положение пика Q_y представляет для нас наибольший интерес, поскольку оно определяет характерные особенности спектра LH2 в целом.

Затем был рассчитан спектр поглощения для оптимизированного кольца B800, состоящего из девяти молекул BChl *a* без каких-либо белковых остатков. Поскольку решение уравнения Касиды требует гораздо больших вычислительных затрат, чем метод ED, мы ограничили наши расчеты только Q областью. Спектр B800 практически идентичен спектру изолированной молекулы. Однако энергетический интервал между пиками Q_x и Q_y становится немного больше, поскольку пик Q_x смещен в синюю область, а Q_y – в красную. Этот результат хорошо согласуется с известным сокращением величины разности энергий между высшей занятой молекулярной орбиталью и низшей вакантной молекулярной орбиталью в димере B800, о котором недавно сообщалось [4].

Ранее мы показали [5], что структурное искажение молекулы BChl *a*, вызванное ван-дер-ваальсовым взаимодействием с белковыми цепями, приводит к батохромному сдвигу пика Q_y в спектре поглощения. Отсутствие коллективных возбуждений подтверждает, что спектральные особенности B800 следует приписывать только белковому окружению молекулы BChl *a*.

1. C.P. van der Vegte, J.D. Prajapati, U. Kleinekathöfer, J. Knoester, T.L.C. Jansen, Atomistic Modeling of Two-Dimensional Electronic Spectra and Excited-State Dynamics for a Light Harvesting 2 Complex, *J Phys Chem B* 119 (2015) 1302–1313. <https://doi.org/10.1021/jp509247p>.

2. L. Cupellini, S. Caprasecca, C.A. Guido, F. Müh, T. Renger, B. Mennucci, Coupling to Charge Transfer States is the Key to Modulate the Optical Bands for Efficient Light Harvesting in Purple Bacteria, *J Phys Chem Lett* 9 (2018) 6892–6899. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03233>.

3. Z. Hashemi, L. Leppert, Assessment of the ab initio Bethe–Salpeter equation approach for the low-lying excitation energies of bacteriochlorophylls and chlorophylls, *Journal of Physical Chemistry A* 125 (2021) 2163–2172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c01240>.

4. K.J. Fujimoto, R. Tsuji, Z.-Y. Wang-Otomo, T. Yanai, Prominent Role of Charge Transfer in the Spectral Tuning of Photosynthetic Light-Harvesting I Complex, *ACS Physical Chemistry Au* 4 (2024) 499–509. <https://doi.org/10.1021/acspphyschemau.4c00022>.

5. Begunovich L.V., Kovaleva E.A., Korshunov M.M., Shabanov V.F. Absorption spectra of the purple nonsulfur bacteria light-harvesting complex: A DFT study of the B800 part. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2024; 450: 115454. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115454>.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Все квантово-химические расчеты, результаты которых приведены выше, проводились на базе оборудования ИВЦ НГУ. Проведение таких расчетов невозможно на персональных компьютерах по причине ресурсоемкости оптимизационного алгоритма, как по объему требуемой памяти, так и по времени счета. Таким образом, использование кластера является необходимым условием для успешного достижения целей работы.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Исследование оптических свойств бактериохлорофилла *a* в составе фрагмента B800 светособирающего комплекса *Rhodoblastus acidophilus* при помощи нестационарных расчетов на основе теории функционала плотности / Ковалева Е.А., **Бегунович Л.В.**, Коршунов М.М. // Фотоника. – 2025. – Т. 19. – № 4. – С 304, DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2025.19.4.304.311>, Impact Factor: 0,306.

2. Time-dependent DFT-based study of bacteriochlorophyll *a* optical properties within the B800 part of LH2 *Rhodoblastus acidophilus* light-harvesting complex / E.A. Kovaleva, **L.V. Begunovich**, M.M. Korshunov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2025. – Vol. 468. – P. 116489, DOI 10.1016/j.jphotochem.2025.116489, Impact Factor: 4.4.