

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертации Поддубного Владимира Владимировича «Теоретическое описание диссипативной динамики первичного переноса электрона в реакционных центрах пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides*», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.17 – математическая и квантовая химия

Диссертационная работа В.В. Поддубного посвящена теоретическому рассмотрению некоторых фотофизических и фотохимических свойств фотосинтетических реакционных центров (РЦ). Исследование проведено с применением подходов квантовой химии и молекулярной динамики (КМ/ММ) с помощью компьютерных расчетов. Изучение структурно-функциональных свойств РЦ продолжают привлекать значительные научные силы во все мире. Это связано с их уникальными особенностями, прежде всего, с предельно высоким квантовым выходом фотоиндуцированного переноса электрона, который является первой стадией преобразования энергии света в химическую энергию. На данном этапе экспериментальные исследования РЦ в значительной степени завершены. Получают все большее развитие теоретические работы, необходимые для полного понимания механизмов, определяющих работу РЦ и выработки подходов к практическому использованию полученных знаний. Таким образом, **актуальность** представленной диссертационной работы и ее большое **научное значение** не вызывают сомнений.

Диссертация В.В. Поддубного изложена на 115 страницах и состоит из введения, обзора литературы, 5 глав с описанием результатов исследования и их обсуждения и заключения. Список литературы насчитывает 110 наименований.

Во введении к диссертации рассматриваются сущность и научная значимость тех проблем, которые решаются в работе. Дается обоснование актуальности поставленных задач. Сформулированы цели и задачи исследования. Обсуждаются научная новизна решаемых задач, достоверность полученных результатов, научная и практическая значимость работы. Приводятся положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (Гл. 2) условно можно разбить на две основные части. В первой приводятся общие данные о световых стадиях фотосинтеза, и более детально обсуждаются структура и свойства реакционных центров с основным упором на РЦ фототрофных пурпурных бактерий. В этой части литобзора допущен ряд неточностей, которые будут обсуждаться ниже. Наиболее подробно рассмотрены спектральные свойства РЦ и механизм самой первой стадии фотопереноса электрона от димера первичного донора к молекуле мономерного бактериохлорофилла. Теоретическому моделированию этой стадии и возникающих на ней когерентных осцилляций оптических

свойств РЦ в значительной степени посвящена диссертационная работа. Во второй части обзора литературы критически рассмотрены известные теоретические методы описания процессов переноса электрона, и особенно теория Редфилда.

Глава 3 начинается с определения структурного фрагмента РЦ и выбора методов его расчета. Делается принципиальный для дальнейшей работы вывод, что экспериментальные данные по частотам осцилляций нельзя объяснить, оставаясь в рамках колебательной структуры пигментов РЦ, и что для этого необходимо привлекать взаимодействие с колебаниями их белкового окружения. На данном этапе расчеты колебательного характера фотоиндуцированных изменений оптических свойств РЦ имеют модельный характер, использующий эмпирически заданные параметры.

Необратимый характер фотопереноса электрона в РЦ требует диссипации части энергии состояния с перенесенным зарядом в "термостат", т.е. окружающие пигменты РЦ белковые структуры. В Главе 4 изучена возможность "перегрева" некоторых колебательных мод белка при этом, так что термостат выходит из равновесного состояния.

В рамках принятой в работе модели определяющего значения взаимодействия между пигментами и белком РЦ в Главе 5 предпринят расчет спектральной функции такого взаимодействия. Впервые данный расчет имеет характер *ab initio*, т.е. проведен на основе реальной структуры белка. Определено, что спектральная функция имеет ярко выраженный немонотонный характер. Положение пиков спектральной функции согласуется с предположением, что наблюдаемые в состоянии с переносом электрона осцилляции определяются взаимодействием с белком. Сделан вывод, что осцилляции с энергией в районе 130 см^{-1} могут быть связаны с колебаниями остатка тирозина в районе молекулы мономерного бактериохлорофилла.

В Главе 6 полученные параметры взаимодействия применены для расчета спектра поглощения димера первичного донора. Полученная форма спектра поглощения при двух температурах - 5 и 295 К - хорошо соответствует экспериментально измеренной. Более того, в расчете получен длинноволновый сдвиг поглощения при понижении температуры, хотя и менее выраженный, чем наблюдаемый в эксперименте. Этот результат интерпретирован как подтверждение результата предыдущей главы.

В Главе 7 разрабатывается метод расчета динамики фотопереноса электрона в РЦ, учитывающий неравновесность белкового окружения молекул пигментов. Проведенные по этому методу расчеты хорошо описывают временные характеристики переноса заряда и осцилляции вынужденного излучения первичного донора Р. В последнем случае хорошо воспроизводятся амплитуда осцилляций и зависимость их фазы от длины волны регистрации. Для успешного моделирования осцилляций переноса заряда на мономерный

бактериохлорофилл В введено дополнительное предположение о смешивании возбужденного состояния P^* и состояния P^+B^- .

Оценивая в целом диссертацию В.В. Поддубного необходимо отметить большой объем проделанных исследований, **достоверность и надежность** полученных результатов. Важными **принципиально новыми элементами** работы являются выработка представлений о роли белковых колебаний на самых первых стадиях переноса электрона в РЦ и подхода неэмпирического учета этого. Представленная работа является **важным шагом в развитии** теоретических исследований фотофизических и фотохимических свойств фотосинтетических реакционных центров. Разработанные подходы применимы также для исследования других систем, в которых происходят быстрые фотоиндуцированные процессы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Материалы работы В.В. Поддубного достаточно полно отражены в 7 публикациях автора в ведущих российских и международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и неоднократно докладывались на отечественных и международных конференциях.

Диссертационная работа написана в хорошем научном стиле, хотя она и не лишена отдельных недостатков:

- не вполне очевидна возможность пренебрежения колебательными переходами пигментной системы РЦ; определенные проблемы расчета спектра поглощения первичного донора (Гл. 6) могут быть связаны именно с этим;
- различные экспериментальные данные указывают на неоднородность препаратов РЦ (распределение их оптических и фотохимических свойств); целесообразно было бы обсудить влияние такой неоднородности при рассмотрении зависимости фазы колебаний вынужденного излучения РЦ от длины волны регистрации (Гл. 3).

Имеются и более мелкие замечания:

- электронный транспорт в пурпурных несерных бактериях может быть как циклическим, так и линейным (с. 11 и 14); в случае линейного транспорта в качестве терминального донора электрона могут быть использованы некоторые органические кислоты или водород, при этом происходит фиксация CO_2 ;
- периферийные светособирающие комплексы LH2 пурпурных бактерий (с. 13) могут состоять из 8 - 12 $\alpha\beta$ гетеродимеров; в некоторых случаях это число варьирует в зависимости от освещенности при выращивании микроорганизма.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и, таким образом, можно сделать вывод, что диссертационная работа Поддубного

Владимира Владимировича «Теоретическое описание диссипативной динамики первичного переноса электрона в реакционных центрах пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides*» полностью соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п.2 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова", утверждённого Ректором Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова от 27.10.2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.17 – математическая и квантовая химия.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук
по специальности 03.00.02 – биофизика

Проскуряков Иван Игоревич

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук (ИФПБ РАН)

Должность:

Заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии

Адрес:

142290, г. Пущино, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Телефон:

8(496) 7732880

Электронная почта:

pros@issp.serpukhov.su

Подпись И.И. Проскурякова заверяю

Ученый секретарь ИФПБ РАН

к.ф.-м.н.



Н.Д. Гудков

17.11.2017