

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАРЬЕР ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ ФОТОСИСТЕМ 1 И 2

© 2023 г. Д. А. Черепанов^{1, 2*}, Г. Е. Милановский², В. А. Надточено^{1, 3}, А. Ю. Семёнов^{1, 2}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия²Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: tscherepanov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2023;

после доработки 18.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

В работе анализируется энергетика реакций фотоиндуцированного разделения зарядов между близкорасположенными молекулами хлорофилла (Хл) и феофитина (Фео). Реакционные центры фотосистем (ФС) 1 и 2 включают в себя три пары спектрально-сходных порфириновых кофакторов, структура которых допускает возможность реализации альтернативных механизмов первичного разделения зарядов. Рассматривается континуальная модель образования ион-радикальных пар в диэлектрическом окружении, основанная на рассчитанных *ab initio* парциальных зарядах. Модель описывает экспериментальную зависимость среднеточечных редокс-потенциалов Хл и Фео в растворах с различной диэлектрической проницаемостью. В рамках этой модели определена энергия образования первичных ион-радикальных пар для обсуждаемых в литературе альтернативных механизмов разделения зарядов в ФС 1 и ФС 2. В рассматриваемом приближении в ФС 2 первичное разделение зарядов между мономером Хл (Хл_{D1}) и Фео (Фео_{D1}) является единственным энергетически допустимым механизмом. Отсутствие Фео в аналогичной позиции в реакционном центре ФС 1 приводит к тому, что в этом комплексе мономер Хл не может выступать в качестве первичного донора электрона. Стабилизация первичной ион-радикальной пары в ФС 1 может происходить за счет дelokализации электронной плотности в димере специальной пары молекул Хл (P₇₀₀) и гетеродимере молекул Хл, образующих первичный акцептор A₀.

Ключевые слова: фотосистема 1, фотосистема 2, хлорофилл *a*, феофитин *a*, ион-радикальная пара, первичное разделение зарядов.

DOI: 10.31857/S0207401X23060043, EDN: UHNDNJ

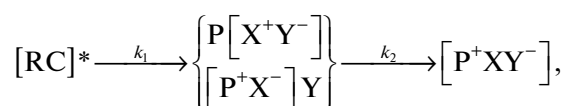
1. ВВЕДЕНИЕ

Реакция разделения зарядов между близкорасположенными кофакторами в фотосинтетических белковых комплексах сходна с переходом электрона в зону проводимости в полупроводниковых материалах. Скорость реакций переноса электрона, протекающих между кофакторами фотосинтетического комплекса по адиабатическому механизму, критически зависит от тонкой регуляции редокс-потенциала, достигаемой за счет модуляции диэлектрической проницаемости белка [1]. В случае комплексов фотосистем (ФС) 1 и 2 окислительного фотосинтеза цианобактерий и высших растений образование первичной ион-радикальной пары индуцируется поглощением кванта света, энергия которого должна превышать ширину “запрещенной зоны”. Данное термодинамическое ограничение по энергии разде-

ления зарядов дает возможность исключить из рассмотрения некоторые из интермедиатов, возникновение которых в качестве первичной ион-радикальной пары предполагалось на основании известной молекулярной структуры комплекса.

Первичные реакции фотоиндуцированного разделения зарядов происходят в реакционных центрах ФС 1 и ФС 2 растений, водорослей и цианобактерий с участием порфириновых кофакторов — хлорофилла (Хл) *a* и феофитина (Фео) *a* (рис. 1). Общая схема первичных реакций переноса электрона в обоих комплексах включает в себя две принципиальные стадии:

Схема 1



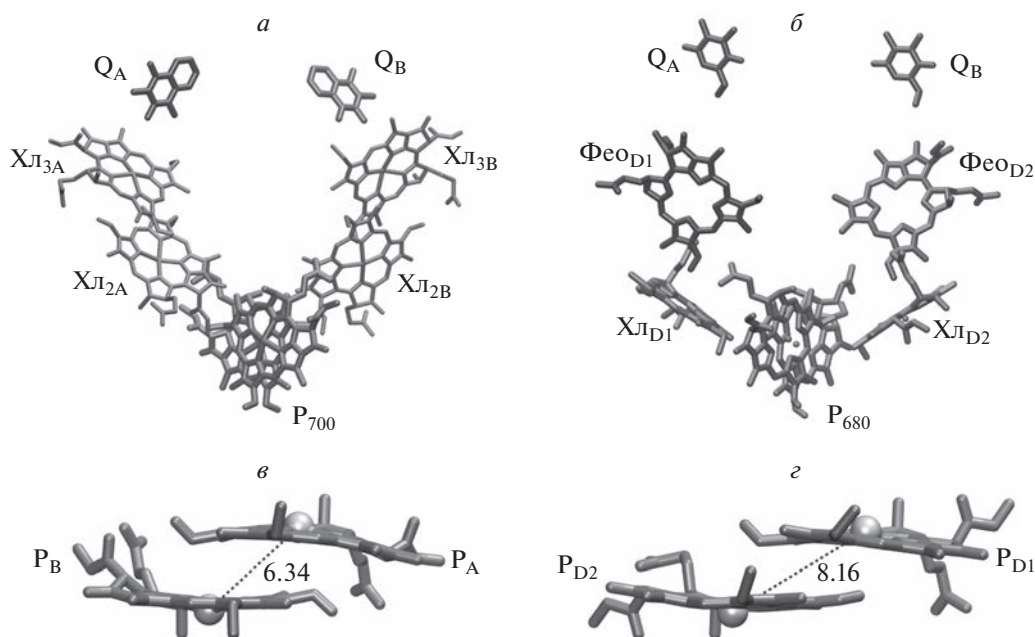


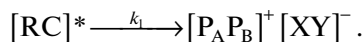
Рис. 1. Пространственное расположение кофакторов, участвующих в первичных реакциях разделения заряда в реакционных центрах ФС 1 (а) и ФС 2 (б). Две симметричных цепи переносчиков электрона включают в себя специальную пару хлорофилла (P_{700} и P_{680}), вспомогательный хлорофилл ($Xl_{2A/2B}$ и $Xl_{D1/D2}$), терминальный порфирин ($Xl_{3A/3B}$ и $Фео_{D1/D2}$), а также хинонные акцепторы (Q_A/Q_B). Детально показано взаимное расположение мономеров Хл а в спецификациях P_{700} (в) и P_{680} (г); указано расстояние в ангстремах между атомами магния (согласно кристаллографическим структурам, pdb-коды 1jb0 и 6jlo).

где $[RC]^*$ — возбужденное состояние реакционного центра и длинноволновых форм Хл светособирающей антенны; Р — структурный димер (специальная пара) симметрично расположенных молекул Хл, функционирующих как финальный донор электрона; Х — ближайшая к Р молекула Хл; Y — порфириновый макроцикл, выступающий как финальный акцептор электрона в рассматриваемой последовательности реакций.

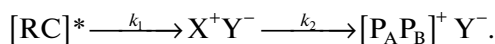
В ФС 1 (рис. 1а и в) специальная пара обозначается как P_{700} ; она состоит из молекул хлорофилла P_A и P_B , которые структурно связаны с двумя ветвями кофакторов А и В, участвующих в переносе электрона. Мономеры Х и Y в каждой из ветвей ФС 1 представлены молекулами Хл2 и Хл3 (обе ветви активны).

В ФС 2 (рис. 1б и г) специальная пара обозначается как P_{680} ; она состоит из мономеров P_{D1} и P_{D2} , которые относятся к двум симметричным субъединицам D1 и D2, формирующим центральную часть фотосинтетического комплекса. В ФС 2 функционально активна только ветвь переносчиков, относящихся к субъединице D1: в качестве промежуточного порфирина выступает мономер Xl_{D1} , а в качестве финального акцептора — $Фео_{D1}$.

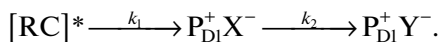
В ФС 1 специальная пара P_{700} имеет максимум поглощения в области длин волн около 700 нм, средноточечный редокс-потенциал окисления $E_m[P_{700}^+/P_{700}] = +0.45$ В [2]; максимум поглощения акцептора A_0 , который рассматривается как гетеродимер молекул Хл2 и Хл3 [3], находится при 686 нм [4, 5], а средноточечный редокс-потенциал $E_m[A_0/A_0^-] = -1.25$ В [6] (данные приведены по водородному электроду, SHE). Функциональная роль промежуточного Хл2 (Х на Схеме 1) — предмет длительных исследований, и на настоящий момент этот вопрос остается нерешенным. Согласно одной точке зрения первичным донором электрона является специальная пара P_{700} , а первичный акцептор A_0 представляет собой гетеродимер ХУ [7–10]. Спиновая плотность и положительный заряд в катион-радикале P_{700}^+ делокализованы в соотношении 1 : 3 между мономерами P_A и P_B в пользу P_B [11, 12]; делокализация спиновой плотности в сходном соотношении 1 : 3 между Хл2 и Хл3 наблюдается также в анион-радикале A_0^- [3]. Поэтому кинетический механизм разделения зарядов в этой модели представлен электронным переходом



Согласно альтернативной точке зрения [13, 14], после возбуждения ФС 1 с образованием возбужденного состояния $[RC]^*$ разделение зарядов происходит между Хл2 и Хл3, так что первичным донором является Хл2 (ниже – Х), который далее получает электрон от специальной пары P_{700} :



В ФС 2 среднеточечный редокс-потенциал специальной пары равен $E_m[P_{680}^+/P_{680}] = +1.25$ В [15, 16], что на 0.8 В превышает $E_m[P_{700}^+/P_{700}]$. Столь большая разница в окислительных потенциалах ФС 1 и ФС 2 необходима, чтобы обеспечить поток электронного транспорта через ряд переносчиков сопрягающей мембраны хлоропластов, обеспечивающих генерацию NADPH и АТФ – основных продуктов световой стадии фотосинтеза, необходимых для ассимиляции углекислоты и синтеза углеводов [17]. В отличие от P_{700} спиновая плотность в окисленном состоянии P_{680} локализована на мономере P_{D1} специальной пары. В качестве акцептора Y в ФС 2 выступает не Хл, как в ФС 1, а Фео. Как и в случае ФС 1, функциональная роль мономера Х в ФС 2 остается предметом исследования. В ряде работ [18] по аналогии с бактериальным реакционным центром, предполагается, что первичным донором является P_{D1} , первичным акцептором – мономер Хл_{D1} (ниже – Х), который далее передает электрон на вторичный акцептор – Фео_{D1} (Y):



Однако в большинстве работ предполагается, что первичным донором является мономер Хл_{D1} (ниже – Х), а первичным акцептором – Фео_{D1} (Y) [19, 20]:



Таким образом, несмотря на сходную структурную организацию, можно предположить, что первичная реакция разделения зарядов в ФС 1 и ФС 2 происходит между разными порфириновыми макроциклами, сильно различающимися по химическим и электрохимическим свойствам. Для выяснения механизма рассматриваемых реакций большое значение имеют термодинамические ограничения по механизму образования ион-радикальных пар порфириновых макроциклов. В данной работе проводится расчет энергии образования ион-радикальных состояний $Хл^+ - Хл^-$ и $Хл^+ - Фео^-$ в реакционных центрах ФС 1 и ФС 2 на основе данных потенциометрических измерений среднето-

точных редокс-потенциалов этих соединений в растворах, квантовохимических расчетов в приближении теории функционала плотности и анализа электростатических взаимодействий в рамках континуальной модели сольватации.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структуры Хл а и Фео а были рассчитаны с помощью программы Gaussian 16 [21] в приближении функционала плотности (density functional theory (DFT)) [22]. Конформации мономеров Хл и Фео с удаленными алифатическими хвостами были взяты из кристаллографических структур ФС 1 цианобактерии *Synechococcus elongatus* (pdb-код 1jb0 [23]) и ФС 2 из цианобактерии *Thermosiphon vulcanus* (pdb-код 6jlo [24]). Положения атомов водорода были рассчитаны с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d). Молекулярные орбитали мономера Хл и Фео были рассчитаны на основе оптимизированной структуры с использованием гибридного функционала LC-ωPBE с учетом коррекции обменных взаимодействий на больших расстояниях [25] в базисе 6-311+G(d) для нейтрального состояния, а также для катиона и аниона.

Распределение электронной плотности в молекулах пигментов в нейтральном и заряженных состояниях аппроксимировали набором точечных парциальных зарядов δq_i , приписанных атомам макроцикла. Их расчет проводился путем подгонки классического распределения электростатического потенциала (ESP), генерируемого зарядами δq_i , к предварительно рассчитанному квантовомеханическому молекулярному потенциалу, рассчитанному в приближении DFT в области до 4 Å вокруг исследуемых молекул (детали см. в работе [26]). Расчет проводился с помощью программы Multiwfn [27]. При аппроксимации распределения электростатического потенциала точечными парциальными зарядами в качестве дополнительных условий использовался общий заряд молекулы (0, +1 или –1), а также, для нейтрального состояния, значения дипольного момента молекулы, полученные путем расчета *ab initio*. Парциальные заряды катиона и аниона определяли как разницу между заряженным и нейтральным состояниями хромофора. Для расчета энергии сольватации и электростатического взаимодействия катиона и аниона исследуемых ион-радикальных пар использовали программу Delphi 8.0 [28].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим два порфириновых макроцикла, А и D, находящихся на расстоянии R друг от друга в

однородной диэлектрической среде с проницаемостью ϵ . Электронное состояние фотовозбужденного гетеродимера Хл [DA]* можно описать как суперпозицию локально возбужденных экситонных состояний D^+A и DA^* на каждом мономере и состояния D^+A^- с переносом заряда [29]. Относительный вклад состояния с разделенными зарядами чувствителен к диэлектрической проницаемости растворителя [30], а также к электронному сопряжению мономеров. Термодинамическим условием реакции разделения зарядов и формирования устойчивой ион-радикальной пары: $[DA]^* \rightarrow D^+A^-$, является такое расположение энергетических уровней, при котором потенциометрическая ширина запрещенной зоны (т.е. разница потенциалов окисления донора D и восстановления акцептора A) оказывается меньше оптической ширины запрещенной зоны:

$$E_m[D^+/D] - E_m[A/A^-] < h\nu_0,$$

где $h\nu_0$ — энергия нижнего экситонного перехода эксимера $S_0 \rightarrow S_1$.

Электростатическая энергия ион-радикальной пары в диэлектрике включает в себя три составляющих:

$$\Delta G_{DA} = (\Delta G_D^{self} + \Delta G_A^{self}) + \Delta G_{DA}^{Coul} + \Delta G_{DA}, \quad (1)$$

где ΔG_D^{self} и ΔG_A^{self} — собственная энергия взаимодействия ионов D и A с диэлектриком (борновская энергия сольватации), ΔG_{DA}^{Coul} — суммарная кулоновская энергия взаимодействия зарядов катиона с зарядами аниона и ΔG_{DA} — энергия ион-радикальной пары в вакууме, которая определяется химической природой хромофоров. Если рассматривать ионы D и A как сферические частицы с радиусами a_D и a_A , соответственно, то энергию ион-радикальной пары можно записать следующим образом [31, 32]:

$$\Delta G_{DA}(\epsilon) = e^2 \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon'} \right) \left(\frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \frac{1}{R} \right) + \Delta G'_{DA}.$$

Здесь $\Delta G'_{DA}$ — энергия образования ион-радикальной пары в растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ' , выбранном в качестве стандартного.

Для учета несферической формы полости, которую занимают молекулы хромофоров, а также неравномерного распределения электронной плотности по протяженной π -сопряженной системе макроцикла в окисленном и восстановленном состояниях электростатические взаимодействия ионов были рассчитаны в рамках континуальной модели. Координаты тяжелых атомов молекул Хл *a* и Фео *a* были взяты из кристалло-

графических структур ФС 1 [23] и ФС 2 [24]. Парциальные заряды δq_i тяжелых атомов катиона и аниона порфиринового макроцикла находили аппроксимацией распределения электростатического потенциала, полученного квантовохимическими расчетами в приближении DFT (метод ESP, см. разд. 2). Порфириновые макроциклы молекул Хл и Фео моделировались как вакуумные полости с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{in} = 1$, находящиеся в окружении с диэлектрической проницаемостью $\epsilon > 1$. Полости содержали атомы порфириновых колец, их границы были проведены на вандер-ваальсовом расстоянии от атомов макроцикла с дополнительным слоем толщиной 1.5 Å. Распределение электростатического потенциала, индуцированного парциальными зарядами δq_i на атомах макроцикла, было получено путем решения уравнения Пуассона с помощью программы DelPhi 8 [28].

Величину неэлектростатического вклада в энергию, $\Delta G'_{DA}$, находили по экспериментальным данным потенциометрического титрования Хл *a* и Фео *a* в апротонных растворителях (табл. 1). Потенциометрические данные позволяют определить энергию образования пар $Хл^{+}-Хл^{-}$ и $Хл^{+}-Фео^{-}$ в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (рис. 2). Через экспериментальные точки были проведены теоретические кривые I' и I'' в соответствии с уравнением (1), в котором кулоновское взаимодействие ионов было принято равным нулю. В этом же приближении была рассчитана энергия образования двух возможных ион-радикальных состояний: $P_{D1}^{+}X^{-}$, где X — $Хл_{D1}$ и $X^{+}Y^{-}$, где Y — $Фео_{D1}$ (Схема 1, кривые 2' и 2'' на рис. 2). Электростатическое взаимодействие ионов рассчитывалось для геометрического расположения кофакторов в кристаллографической структуре ФС 2 в приближении распределенных парциальных зарядов, полученных методом DFT (подробнее см. в разд. 2). Экстраполяция энергии к величине диэлектрической проницаемости белка в центральной части фотосинтетического комплекса: $\epsilon \leq 4$ [33] (вертикальная линия на рис. 2), показывает, что энергия образования первичной ион-радикальной пары $P_{D1}^{+}X^{-}$ ($Хл^{+}-Хл^{-}$) на 0.2 эВ превышает световую энергию $h\nu_0 = 1.82$ эВ нижнего перехода $S_0 \rightarrow S_1$ комплекса ФС 2, тогда как участие $Фео_{D1}$ (Y) в качестве первичного акцептора (ион-радикальная пара $Хл^{+}-Фео^{-}$) понижает энергию первичной ион-радикальной пары на ~0.24 эВ, что делает образование ион-радикального состояния $X^{+}Y^{-}$ термодинамически устойчивым.

Таблица 1. Значения среднеточечных потенциалов окисления и восстановления Хл и Фео в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью

Среда	ϵ	E_m (SCE), В			
		$\text{Хл}^+/\text{Хл}$	$\text{Хл}/\text{Хл}^-$	$\text{Фео}/\text{Фео}^-$	источник
THF	7.6	0.81	−1.20	−0.97	[37]
BCN	20.5	0.62	−1.20	−0.94	[37]
DMF	36.7	0.60	−1.12	−0.87	[37]
DMF	36.7	0.62	−1.12	−0.90	[38]
DMF	36.7	0.59	−1.14		[39]

Примечания: THF – тетрагидрофуран, BCN – бутиронитрил, DMF – диметилформамид, SCE – стандартный каломельный электрод.

В канонической ФС 1 отсутствует феофитин, и акцептором электрона выступает Хл. Энергия ион-радикального состояния $\text{Хл}^+\text{Y}^-$, рассчитанная аналогичным образом для геометрической конфигурации кофакторов в структуре ФС 1 цианобактерий (кривая 3 на рис. 2), оказывается на ~ 0.08 эВ ниже энергии ион-радикальной пары $\text{Хл}^+\text{Y}^-$ в ФС 2 (за счет более близкого расположения кофакторов), однако остается на ~ 0.15 эВ вы-

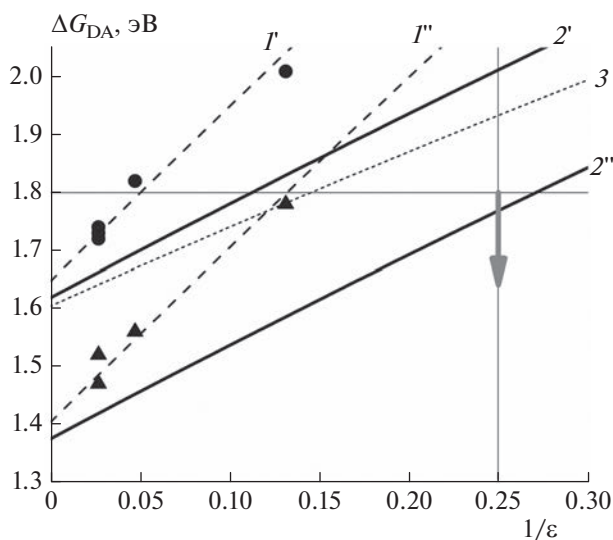


Рис. 2. Свободная энергия образования ион-радикальных пар $\text{Хл}^+ - \text{Хл}^-$ (I' , $2'$, 3) и $\text{Хл}^+ - \text{Фео}^-$ (I'' , $2''$) в растворе (I') и в реакционном центре ФС 2 ($2'$, 3). Данные потенциометрического титрования Хл (кружки) и Фео (треугольники) приведены согласно табл. 1. Линией 3 показана энергия образования ион-радикальной пары $\text{Хл}2(\text{A}^+) - \text{Хл}3(\text{A}^-)$ в реакционном центре ФС 1. Горизонтальная линия показывает среднюю энергию перехода $S_0 \rightarrow S_1$ реакционных центров ФС 1 и ФС 2, вертикальная линия – значение диэлектрической проницаемости белка ($\epsilon \approx 4$), а вертикальная стрелка – разрешенную зону перехода.

ше световой энергии $h\nu_0 = 1.77$ эВ. Таким образом, образование ион-радикального состояния $\text{Хл}^+\text{Y}^-$, в котором роль первичного донора выполняет мономер Хл 2, а акцептором является Хл 3, в реакционном центре ФС 1 представляется термодинамически нереализуемым.

Понижение энергии первичной ион-радикальной пары в ФС 1 может обеспечиваться сочетанием нескольких факторов. Во-первых, это делокализация электронной плотности как в димере $\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$ (первичный донор P_{700}), так и в гетеродимере $\text{Хл}2/\text{Хл}3$ (первичный акцептор – A_0). Расчеты *ab initio* в том же приближении в вакууме показывают, что делокализация электронной плотности в катион-радикале P_{700}^+ димера и анион-радикале A_0^- гетеродимера понижает энергию образования ион-радикальной пары на 0.26 эВ. Во-вторых, порфириновые макроциклы Хл в реакционном центре ФС 1 сильно деформированы и не являются плоскими. Энергия порфиринового макроцикла линейно возрастает при отклонении от плоской равновесной конформации, достигая максимального значения для седловидной конформации [34–36]. Сильно искаженные конформации порфириновых макроциклов P_{700} , Хл2 и Хл3 (рис. 1в) могут быть причиной существенных сдвигов энергетических уровней относительно плоской равновесной конформации макроцикла в растворе. В-третьих, дополнительные сдвиги электронных уровней могут возникать из-за специфических химических взаимодействий Хл с белком (координация магния, образование водородных связей, локальные электростатические эффекты).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках континуального приближения проведен расчет электростатической энергии фотоиндуцированного образования первичных ион-радикальных пар в системе близкорасположенных порфириновых кофакторов в реакционных центрах фотосистем 1 и 2. Модель количественно воспроизводит наблюдаемую зависимость среднеточечных редокс-потенциалов хлорофилла и феофитина в апротонных растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. В этом же приближении рассчитана свободная энергия образования ион-радикальных пар $\text{Хл}^+ - \text{Хл}^-$ и $\text{Хл}^+ - \text{Фео}^-$ в фотосинтетических комплексах. Энергия образования ион-радикальной пары $\text{Хл}^+ - \text{Хл}^-$ в реакционных центрах ФС 1 и ФС 2 превышает порог в 1.8 эВ, обусловленный энергией поглощаемого кванта света. В рамках рассмотренной модели в комплексе ФС 2 первичное разделение зарядов

между мономерами Хл_{D1} и Фео_{D1} является единственным энергетически допустимым механизмом. По этой же причине мономер Хл_2 в реакционном центре ФС I не может выступать в качестве первичного донора электрона. Стабилизация первичной ион-радикальной пары в ФС I, вероятнее всего, происходит за счет делокализации электронной плотности в димере P_{700} и гетеродимере A_0 , сильной структурной деформации порфириновых макроциклов и их локальных взаимодействий с белком.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда № 22-24-00705.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Медведев Э.С., Котельников А.И., Горячев Н.С. и др.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 3. С. 71.
2. *Schenderlein M., Çetin M., Barber J. et al.* // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 2008. V. 1777. № 11. P. 1400; <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2008.08.008>
3. *Gorka M., Charles P., Kalendra V. et al.* // iScience. 2021. V. 24. № 7. P. 102719; <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102719>
4. *Chauvet A., Dashdorj N., Golbeck J.H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 10. P. 3380; <https://doi.org/10.1021/jp211246a>
5. *Cherepanov D.A., Shelaev I. V., Gostev F.E. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2021. V. 20. № 9. P. 1209; <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00094-y>
6. *Shuvalov V.A.* // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 1976. V. 430. № 1. P. 113; [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(76\)90227-9](https://doi.org/10.1016/0005-2728(76)90227-9)
7. *Savikhin S.* Photosystem I. Advances in Photosynthesis and Respiration. V. 24 / Ed. Golbeck J.H. Dordrecht: Springer, 2006. P. 155; https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4256-0_12
8. *Shelaev I.V., Gostev F.E., Mamedov M.D. et al.* // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 2010. V. 1797. № 8. P. 1410; <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2010.02.026>
9. *Gorka M., Baldansuren A., Malnati A. et al.* // Front. Microbiol. 2021. V. 12. P. 2776; <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.735666>
10. *Cherepanov D.A., Shelaev I. V., Gostev F.E. et al.* // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 2017. V. 1858. № 11. P. 895; <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2017.08.008>
11. *Plato M., Krauß N., Fromme P., Lubitz W.* // Chem. Phys. 2003. V. 294. № 3. P. 483; [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(03\)00378-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(03)00378-1)
12. *Artiukhin D.G., Eschenbach P., Neugebauer J.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 24. P. 4873; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02827>
13. *Müller M.G., Niklas J., Lubitz W., Holzwarth A.R.* // Biophys. J. 2003. V. 85. № 6. P. 3899; [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(03\)74804-8](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(03)74804-8)
14. *Molotokaite E., Remelli W., Casazza A.P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 42. P. 9816; <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07064>
15. *Климов В.В., Аллавердиев С.И., Деметер Ш., Красновский А.А.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 49. С. 227.
16. *Tomo T., Allakhverdiev S.I., Mimuro M.* // J. Photochem. Photobiol., B. 2011. V. 104. № 1–2. P. 333; <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.02.017>
17. *Кувыкин И.В., Вершубский А.В., Тихонов А.Н.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 63.
18. *Nadtochenko V.A., Shelaev I. V., Mamedov M.D. et al.* // Biochem. 2014. V. 79. № 3. P. 197; <https://doi.org/10.1134/S0006297914030043>
19. *Raszewski G., Saenger W., Renger T.* // Biophys. J. 2005. V. 88. № 2. P. 986; <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.050294>
20. *Novoderezhkin V.I., Romero E., Dekker J.P., Van Gron-delle R.* // Chem. Phys. Chem. 2011. V. 12. № 3. P. 681; <https://doi.org/10.1002/cphc.201000830>
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T. // Gaussian. 16. Rev. C. 01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.*
22. *Parr R.G., Weitao Y.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Academic, 1995; <https://doi.org/10.1093/OSO/9780195092769.003.0005>
23. *Jordan P., Fromme P., Witt H.T. et al.* // Nature. 2001. V. 411. № 6840. P. 909; <https://doi.org/10.1038/35082000>
24. *Britt R.D., Marchiori D.A.* // Science. 2019. V. 366. № 6463. P. 305; <https://doi.org/10.1126/science.aaz4522>
25. *Henderson T.M., Izmaylov A.F., Scalmani G., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 4. P. 044108; <https://doi.org/10.1063/1.3185673>
26. *Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Айбуш А.В., Надточенко В.А.* // Хим. физика. 2023.
27. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580; <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
28. *Rocchia W., Alexov E., Honig B.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 28. P. 6507; <https://doi.org/10.1021/jp010454y>
29. *Vauthey E.* // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. № 8. P. 2001; <https://doi.org/10.1002/cphc.201200106>
30. *Kellogg M., Akil A., Muthiah Ravinson D.S. et al.* // Faraday Discuss. 2019. V. 216. P. 379; <https://doi.org/10.1039/c8fd00201k>
31. *Krishtalik L.I.* // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 2011. V. 1807. № 11. P. 1444; <https://doi.org/10.1016/J.BBABI.2011.07.002>

32. Хохлова С.С., Михайлова В.А., Иванов А.И. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 27.
33. Ptushenko V.V., Cherepanov D.A., Krishtalik L.I., Semenov A.Y. // Photosynth. Res. 2008. V. 97. № 1. P. 55; <https://doi.org/10.1007/s11120-008-9309-y>
34. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 33. P. 7723; <https://doi.org/10.1021/jp8043626>
35. Sazanovich I.V., Galievsky V.A., Van Hoek A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 32. P. 7818; <https://doi.org/10.1021/jp010274o>
36. Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M.O. // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. № 8. P. 1152; <https://doi.org/10.1039/c0pp00107d>
37. Wasielewski M.R., Smith R.L., Kostka A.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 102. № 23. P. 358; https://doi.org/10.1021/JA00543A004/ASSET/JA00-543A004.FP.PNG_V03
38. Kobayashi M., Ohashi S., Iwamoto K. et al. // Biochim. Biophys. Acta-Bioenerg. 2007. V. 1767. № 6. P. 596; <https://doi.org/10.1016/j.bbabo.2007.02.015>
39. Saji T., Bard A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 7. P. 2235; <https://doi.org/10.1021/ja00449a034>