



Universiteit
Leiden
The Netherlands

A computational study of structural and excitonic properties of chlorosomes

Li, X.

Citation

Li, X. (2020, May 6). *A computational study of structural and excitonic properties of chlorosomes*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/87570>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/87570>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/87570> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Li, X.

Title: A computational study of structural and excitonic properties of chlorosomes

Issue Date: 2020-05-06

Samenvatting

De enorme toename in de mogelijkheden om microstructuren in biologische materiaal met behulp van experimentele en rekenkundige technieken te bestuderen heeft ertoe geleid dat onze moleculaire kennis van dergelijke materialen de afgelopen vijftig jaar is geëxplodeerd. Het meest in het oog springende gevolg is dat we ons instinctieve vermoeden - dat de meeste biologische functies bepaald worden door eigenschappen van de moleculaire bouwstenen - steeds meer vertrouwen en steeds vaker begrijpen. Hiermee is de langgekoesterde wens van veel bio-wetenschappers - om structuur direct aan functie te koppelen en moleculaire mechanismen vanuit chemische of natuurkundige basisprincipes te verklaren - eindelijk dichterbij gekomen. De belangrijkste doorbraak ligt echter in de toekomst: dat we deze inzichten gebruiken om kunstmatige materialen te *ontwerpen*, door eigenschappen op te leggen die optimaal zijn voor de door ons gewenste toepassing. Dergelijk gebruik van biologische principes bevredigt niet alleen onze wetenschappelijke nieuwsgierigheid, maar biedt ook mogelijke oplossingen voor de vele uitdagingen waar we momenteel voor staan: op het gebied van gezondheid, energie en duurzaamheid.

Ondanks de constante vooruitgang in het onderzoek van fotosynthese komt men ook gevallen tegen die te complex zijn om zomaar op te lossen. Voor dergelijke gevallen is een langdurige intellectuele inspanning vereist om enig licht op de fundamentele, moleculaire eigenschappen te werpen. Een van dergelijke intrigerende gevallen is de chlorosoom: een natuurlijke antenne die voorkomt in specifieke fotosynthetische bacteriën. Deze antenne is uniek vanwege zowel de afwezigheid van de gebruikelijke regulerende factoren - eiwitten - als de efficiëntie waarmee hij fotonen om kan zetten in bruikbare energie, waardoor deze bacteriën kunnen overleven in veel minder licht dan andere fototrofe organismen. De uitdaging is dat zowel de structuur van de chlorosoom als de oorzaak van hun efficiëntie nog steeds niet bekend is op moleculair niveau. Het doel van dit proefschrift is deze leemte in onze kennis op te vullen, door de basiseigenschappen van chlorosomen met behulp van

verschillende rekenmethoden (zie Hoofdstuk 1) te onderzoeken. Zo hopen we een bron van inspiratie te zijn voor zowel de gemeenschap die werkt aan chlorosomen als aan het ontwerp van artificiële zonnencellen.

Wat de structurele stabiliteit en robuustheid van chlorosomen betreft, valt direct op dat deze bacteriën er de voorkeur aan geven om antennes samen te stellen uit slechts enkele soorten bacteriochlorophyll (BChl) pigmenten. De specifieke functionele groepen in deze pigmenten vormen een tweedimensionaal netwerk van coördinatie - magnesium en hydroxyl groepen - en waterstof bruggen - van een carbonyl oxygen en hydroxyl groep - welke, tezamen met een derde - π - π - interactie tussen parallelle ring domeinen, een unieke en zeer dicht gepakte structuur stabiliseert, met als bouwsteen de *syn-anti* eenheidscel die gevonden is in 2009. In dit proefschrift hebben we aannemelijk gemaakt dat de hydrofobe farnesyl staarten een dichte laag aan de buiten- en binnenkant van de individuele cilinders of tubes vormen, die de gelaagde superstructuur van individuele cilinders stabiliseert en versterkt. Bovendien is deze structuur in staat om, ondanks de hoge concentratie van 1–2 mol/L aan pigmenten, de zeer ongewenste uitdoving (quenching) van excitatie energie te vermijden. Deze bacteriën hebben derhalve een manier gevonden om de minieme hoeveelheid beschikbaar licht optimaal te benutten door middel van een ‘slimme’ concentratie van pigmenten in hun antenne. We hebben moleculaire dynamica (MD) simulaties doelmatig gebruikt om de onbekende structuureigenschappen van deze antennes te bepalen (hoofdstuk 2). Een opvallende eigenschap is de Mg-O coördinatie interacties, die zowel de grootschalige heliceit bepalen als de lokale geometrische condities voor de vorming van een zogenaamd J-aggregaat, wat zich direct vertaalt in een absorptieband die verschoven is naar het infra-rood. Tezamen vormen deze regulerende aspecten de sleutel tot het bestaan van deze bacteriën: ze kunnen effectiever omgaan met de condities dan andere fototrofe organismen.

Bestaande experimentele technieken, zoals cryo-EM en optische spectroscopie, zijn ontoereikend om de eerder genoemde heliceit van een aggregaat op supra-moleculair niveau exact te bepalen. In hoofdstuk 2 en appendix A hebben we derhalve een systematische methode ontwikkeld - een combinatie van een roostermodel en de gegevens van de geëquilibreerde eenheidscel uit onze MD simulaties - om de cryo-EM resultaten te relateren aan een klein aantal passende helix/chirale hoeken δ . Gevoegd bij de optische spectra, blijkt het zelfs mogelijk om - uit deze verzameling - een passende δ eenduidig te be-

palen. De lineaire absorptie-, lineaire dichroïsme (LD) en circulaire dichroïsme (CD) spectra die daarvoor zijn berekend, uitgaande van aggregaten die pre-geassembleerd zijn voor alle mogelijke waarden van δ , met een resolutie van 5° , geven vooral uniek inzicht in hoe het optische gedrag verandert als functie van de grootschalige chiraliteit. Omdat optische eigenschappen van chlorosomen in de praktijk gevoelig blijken te zijn voor moeilijk controleerbare experimentele variabelen, waaronder de exacte samenstelling van het pigmentmengsel en de gebruikte groei-condities, welke, volgens ongepubliceerde simulaties, allen invloed kunnen hebben op δ , is dit berekende ‘fase diagram’ een fundamentele stap voorwaarts voor het spectroscopisch onderzoek van chlorosomen. Het protocol waarmee de benodigde cilindrische structuren voor een bepaalde δ molecuul na molecuul werden assembleerd is beschreven in hoofdstuk 5, en kan ook gebruikt worden voor het assembleren van chirale aggregaten uit andere moleculaire bouwstenen.

Ondanks het feit dat individuele pigmenten zijn ingesnoerd in een groot, geconcentreerd aggregaat, behouden ze een belangrijke vrijheidsgraad - rotatie - rondom de Mg-O coördinatiebinding. Deze vrijheidsgraad is verantwoordelijk voor het bestaan van intrinsieke dynamisch wanorde in chlorosomen, wat te zien is in een duidelijke spreiding in de relatieve rotatiehoek tussen ring-domeinen van buurpigmenten in de richting van de *syn-anti* pakking richting, en in de verdeling van pigmenten waartussen waterstofbruggen worden gevormd (hoofdstuk 2). Bovendien veroorzaakt deze rotatie aanzienlijke wanorde in de elektronische koppeling tussen nabijgelegen moleculen (hoofdstuk 3). Door tevens de dynamica van de excitonen te berekenen op basis van de klassieke MD dynamica, zagen we dat de ‘klassieke’ dynamische wanorde een fluctuerend energetisch landschap voor de exciton genereert, waarbij klassieke wanorde slaat op de variërende positie van de nucleï ten gevolge van een eenduidige temperatuur. Deze fluctuaties helpen het exciton zich voort te bewegen en voorkomen dat het exciton gevangen raakt in een bepaalde positie, zie hoofdstuk 4. Derhalve postuleren we de ‘klassieke’ dynamische wanorde als de cruciale microscopische bron van de robuuste excitonen-dynamica, zoals die zowel in chlorosomen als andere bio-geïnspireerde cilindrische aggregaten wordt waargenomen.

Het laatste hoofdstuk concentreert zich op de rol van de farnesyl staarten van BChl pigmenten. Zoals we aannemelijk hebben gemaakt, zie hoofdstuk 6, zijn die zowel in de assemblage als in de verrassende mechanische eigenschappen

van enig belang.

Natuurlijke chlorosomen zijn vanzelfsprekend van een veel hogere complexiteit dan ons beperkte of ‘minimale’ rekenmodel. We hebben nog een lange weg te gaan. Maar het minimale rekenmodel dat we in dit proefschrift hebben ontwikkeld, voldoet aan de belangrijkste voorwaarden voor vervolgonderzoek: het reproduceert basiseigenschappen van het bio-systeem en bezit atomaire resolutie. In dit proefschrift hebben we belangwekkend moleculair inzicht proberen te geven in de structurele, excitonische en mechanische eigenschappen van chlorosomen. We hebben een praktische en realistische manier gezocht, en gevonden, om zo’n complex systeem rekenkundig te onderzoeken; om het ongrijpbare beter grijpbaar te maken. Toekomstige studies die dit werk als uitgangspunt beschouwen, zullen zich concentreren op het gebruik van verbeterde ‘force fields’ voor MD en andere microscopische representaties in de Frenkel Hamiltoniaan, zoals het in acht nemen van fluctuaties in de ‘site energy’ en meer accurate koppeling termen. Daarnaast is het modelleren van quantum propagatie met dissipatie, dus in een open systeem, een interessante manier om energie transport naar de baseplate te onderzoeken.