

University of Groningen

Exploring disordered exciton landscapes in chlorosomes

Eric, Vesna

DOI:
[10.33612/diss.996146856](https://doi.org/10.33612/diss.996146856)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2024

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Eric, V. (2024). *Exploring disordered exciton landscapes in chlorosomes: a quest for spectral signatures*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.
<https://doi.org/10.33612/diss.996146856>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Onderzoek is nooit af, alleen achtergelaten.

Al jullie geduldige lezers, enthousiastelingen en ontdekkingsreizigers, onze zoektocht naar spectrale signaturen is nu ten einde! Deze reis heeft misschien meer vragen opgeroepen dan beantwoorden, dus ik hoop dat jullie dit niet betreuren maar het gebruiken als inspiratie voor toekomstige ontdekkingsreizen. Als we aan fotosynthese denken, denken we in eerste instantie misschien aan planten en hun elegante manier om zich op de zon te oriënteren. De fotosynthetische wereld is echter veel groter, vol tegenstrijdigheden en mysteries. Lange tijd was het bestaan van kleine organismen, genaamd groene bacteriën, die fotosynthese uitvoeren in zeer donkere omstandigheden, zoals op de bodem van de zee, een goed bewaard geheim. Door hun ontdekking vroegen wetenschappers zich af *hoe ze dat doen*.

En stelden vragen over *de belangrijkste mechanismen die verantwoordelijk zijn voor het opvangen van voldoende schaarse inkomende fotonen en het voorkomen van onnodig energieverlies*. Bovendien inspireren oplossingen die in de natuur zijn geïmplementeerd tot verbeteringen en de ontwikkeling van nieuwe kunstmatige systemen die de efficiëntie van onze zonne-energiebronnen niet alleen op zonnige maar ook op bewolkte dagen kunnen ondersteunen.

Jaren van toegewijd onderzoek toonden het belang aan van chlorosomen voor een efficiënte lichttoogst in groene zwavelbacteriën. Chlorosomen zijn lichttoogstende antennes die bekend staan om hun grote omvang en ongebruikelijke structuur zonder eiwitsteiger. Ze vangen licht op en brengen de excitatie-energie in eerste instantie over in het fotosysteem van groene bacteriën. Studies van lichttoogstprocessen in gecontroleerde omstandigheden omvatten vaak spectroscopie experimenten. Deze experimenten maken gebruik van lichtbronnen zoals laserpulsen om toegang te krijgen tot eigenschappen en dynamische processen in verschillende toestanden van materie en deze te karakteriseren. Er werden verschillende spectroscopische exper-

imenten uitgevoerd op chlorosomen en de fotosynthetische middelen van groene bacteriën, waarbij verschillende overdrachtsroutes van de geabsorbeerde energie werden waargenomen en nieuwe inzichten werden verkregen in de belangrijkste mechanismen waarop deze organismen vertrouwen om te overleven.

Dit proefschrift presenteert de resultaten van theoretische modellering en spectroscopische simulaties. Het biedt een gedetailleerd fysisch begrip van de mechanismen die de functionele rol van chlorosomen ondersteunen. De algemene vraag die in dit proefschrift wordt gesteld is: *"Zijn er (waarneembare) spectroscopische signaturen van de moleculaire effecten die efficiënte lichtvangst en energieoverdracht in chlorosomen ondersteunen?"* Om antwoorden op deze vraag te vinden, bestudeerde ik de oorsprong van de verbreding van de absorptieband, die relevant is voor het absorberen van zoveel mogelijk fotonen van verschillende energieniveaus, en mechanismen die de waargenomen ultrasnelle energieoverdracht in chlorosomen ondersteunen. Omdat chlorosomen van nature 'rommelig' systeem zijn, richt mijn werk zich vooral op het beschrijven van de effecten van onregelmatigheden^{II} in de structuur, en moleculaire interacties op de collectieve eigenschappen van het hele systeem. Om deze ingewikkelde relatie tussen structuur en spectrale signatuur te onthullen, heb ik een computationeel raamwerk geconstrueerd dat steunt op verschillende chemische en fysische modellen om spectroscopische experimenten te simuleren.

Gebaseerd op experimentele bewijzen, kozen we voor modellen van chlorosoom aggregaten cilindrische structuren bestaande uit duizenden chromoforen (bacterie-rochlorofyl moleculen). De dynamiek van de collectieve elektronische excitatie (exciton) dicteert de functie van deze licht oogstende aggregaten, die rechtstreeks worden onderzocht in optische spectroscopie experimenten. De aanwezigheid van onregelmatigheden en structuurfluctuaties leiden tot wanorde in de excitodynamica. Hoewel de aanwezigheid van heterogeniteiten een negatieve eigenschap lijkt, toonden studies aan dat biologische systemen fluctuaties en wanorde gebruiken voor efficiënte en robuuste lichtabsorptie en energieoverdracht, wat cruciaal is voor het in gang zetten van het fotosyntheseproces. Optische spectroscopie en structuurbepaling leveren bewijs voor een grote hoeveelheid structurele wanorde in chlorosomen van groene bacteriën. Het in dit proefschrift gepresenteerde werk heeft de oorsprong van de moleculaire wanorde blootgelegd, die leidt tot veranderingen in het landschap van de aangeslagen toestanden en waarneembare effecten in optische spectra en spectrale dynamiek in chlorosomen. Figuur 5 geeft een samenvatting van de spectrale studies van vier verschillende eigenschappen van chlorosome die in dit proefschrift zijn onderzocht. Hier combineer ik de interpretatie van experimenteel bekende spectroscopische signaturen (hoofdstuk 2 en 4) en stel ik nieuwe experimenten voor (hoofdstuk 3 en 5) om open vragen over het verband tussen structuur

^{II}Onregelmatigheden, heterogeniteit en wanorde worden in deze tekst door elkaar gebruikt



Figure S: Samenvatting van het onderzoek in dit proefschrift. We hebben waterstofbruggen [hoofdstuk 2], macroscopische heliceiteit [hoofdstuk 3], donkere excitontoestanden [hoofdstuk 4] en intermoleculaire trillingen [hoofdstuk 5] in chlorosomen verbonden met hun spectrale signaturen in optische spectroscopie-experimenten.

en spectrale dynamiek te beantwoorden.

Het eerste doel was het identificeren van bronnen van wanorde in moleculaire interacties en hun effect op spectrale eigenschappen. Bacteriochlorofyl moleculen, de bouwsteen van chlorosomen, hebben donor en acceptor waterstofbruggroepen, en ze kunnen tot twee waterstofbruggen vormen in chlorosomen. Niet alle waterstofbruggen zijn gevormd in realistische chlorosoomaggregaten, wat leidt tot onregelmatigheden in waterstofbruggennetwerken. Hoofdstuk 2 toont deze heterogeniteit als een belangrijke oorzaak van de aanzienlijke spectrale verbreding van absorptiespectra van chlorosomen en stelt een suggereert functionele rol van waterstofbruggen in chlorosomen.

Het tweede doel was om het debat over de moleculaire organisatie in chlorosomen op te lossen. Deze aggregaten kunnen worden voorgesteld als sets van helixen gewikkeld rond een cilindrische geometrie. De macroscopische heliceiteit bepaalt dus de moleculaire organisatie in het aggregaat. Twee verschillende experimenten rapporteerden uiteenlopende structuren van chromosomale aggregaten.

Onze vergelijkende studie identificeerde dat het ultrasnelle anisotropieveral experiment contrasterende signalen oplevert voor de twee chlorosoomstructuren, wat een potentiële oplossing biedt voor dit debat. Bovendien toont de verbinding van onze bevindingen met bestaande literatuur over chlorosomen van verschillende bacteriële soorten aan dat macroscopische chiraliteit sterk afhangt van de lichtomstandigheden waarin bacteriën groeien, en dat het een aanpassingsmechanisme kan zijn.

Hoofdstuk 4 geeft een nieuwe interpretatie van experimenteel waargenomen ultrasnelle energieoverdracht die plaatsvindt in chlorosomen op een tijdschaal van sub-100 fs. Onze analyse toonde aan dat dit ultrasnelle proces gepaard gaat met de relaxatie van de heldere excitonen, die verantwoordelijk zijn voor de lichtabsorptie, naar de donkere excitontoestanden. Dit proces beschermt tegen snel energieverlies door de superstralingsemisatie van de optisch actieve toestanden te onderdrukken. Ook hier zijn structurele onregelmatigheden en verschillen in moleculaire pakking en ordening verantwoordelijk voor het ontstaan van deze donkere toestanden.

Tot slot ondtrafelde ik in het laatste hoofdstuk de aard van coherente oscillaties die zijn waargenomen in optische experimenten. Hun aanwezigheid werd in verband gebracht met de intra- en intermoleculaire trillingen die in het aggregaat aanwezig zijn, maar het grote aantal trillingen maakt hun toewijzing lastig. Ik stel een tweedimensionaal spectroscopisch experiment voor met een double-cross polarisatie sequentie als een goede kandidaat om onderscheid te maken tussen intra- en intermoleculaire beweging door hun koppeling aan de gedelokaliseerde heldere excitontoestanden. Interessant is dat gesimuleerde spectra een verrassend sterk signaal laten zien, waarmee het belangrijkste nadeel van dit type experiment wordt onderzocht en de vooruitzichten voor het experimenteel testen van onze theoretische resultaten ondersteund wordt. Samengevat kwantificeerden we de omvang en het belang van moleculaire wanorde voor lichtabsorptie en energieoverdracht in chlorosomen. Het gepresenteerde werk was gericht op geïsoleerde chlorosomen, waardoor de vraag onstaat rijst of ze dezelfde energieoverdracht vertonen binnen het complete fotosynthetische apparaat van groene bacteriën. Ik verwacht dat het in dit proefschrift gepresenteerde werk de uitvoering van de volgende stap in deze uitdagende taak zal ondersteunen.