

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОЛИГОМЕРОВ БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА В ХЛОРОСОМАХ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ЗЕЛЁНЫХ БАКТЕРИЙ

© 2023 А.Г. Яковлев*, А.С. Таисова, З.Г. Фетисова

НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия; электронная почта: yakov@belozersky.msu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023

После доработки 17.07.2023

Принята к публикации 18.09.2023

При фотосинтезе в зелёных бактериях поглощение света происходит в олигомерах бактериохлорофилла (БХл) *c/d/e*, которые находятся в хлоросомах — уникальных структурах, созданных природой для собирания энергии очень слабых световых потоков. С помощью когерентной фемтосекундной спектроскопии при криогенной температуре мы обнаружили и исследовали низкочастотные колебательные движения олигомеров БХл *c* в хлоросомах зелёных бактерий *Chloroflexus (Cfx.) aurantiacus*. Объектом исследования были хлоросомы, выделенные из культур бактерий, выращенных при различной освещённости. Найдено, что спектр Фурье низкочастотных когерентных осцилляций в полосе Q_y БХл *c* хлоросом зависит от интенсивности света, при котором были выращены соответствующие культуры бактерий. Оказалось, что количество низкочастотных колебательных мод хлоросом увеличивается по мере уменьшения освещённости, при которой они культивировались. При этом расширяется диапазон частот, в пределах которого наблюдаются эти моды, и меняются частоты большинства мод. Теоретическое моделирование полученных данных и анализ литературы привели к выводу о том, что основу хлоросом *Cfx. aurantiacus* составляют короткие линейные цепи БХл *c*, объединённые в более сложные структуры. Увеличение длины этих цепей в хлоросомах, выращенных на более слабом свете, приводит к наблюдаемым изменениям спектра колебаний олигомеров БХл *c*. Это увеличение является эффективным механизмом адаптации бактерий к изменению внешних условий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: фотосинтез, зелёные бактерии, хлоросома, когерентная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0320972523120102, EDN: NIYSVG

ВВЕДЕНИЕ

Преобразование солнечной энергии в химическую происходит исключительно благодаря фотосинтезу растений, водорослей и бактерий. Этот глобальный процесс полностью формирует фауну и флору на Земле и обуславливает само существование любых форм жизни. Процесс фотосинтеза начинается с поглощения света в различных светособирающих комплексах, основу которых в подавляющем большинстве организмов составляют молекулы хлорофилла (Хл) и бактериохлорофилла (БХл) различных видов [1, 2]. Энергия возбуждённых состояний этих молекул направляется в реакционные центры, где происходит её преобразование в электрическую энергию раз-

делённых зарядов. Эта электрическая энергия используется в сложной цепочке биохимических реакций, в результате которых синтезируются стабильные химические соединения. Изучение фотосинтеза имеет не только фундаментальный, но и чёткий прикладной аспект: создание высокоэффективных преобразователей солнечной энергии.

Зелёные фотосинтезирующие бактерии обладают способностью улавливать очень слабые световые потоки. Их уникальная светособирающая антенна — хлоросома — состоит из огромного количества (10^4 – 10^5) молекул БХл различных типов [3]. Эти молекулы обладают способностью объединяться в сложные трёхмерные структуры с помощью межмолекулярных сил взаимодействия [4, 5]. Отлич-

Принятые сокращения: БХл — бактериохлорофилл; Хл — хлорофилл; ΔA — разность поглощения (свет — темнота).

* Адресат для корреспонденции.

тельной особенностью хлоросом является то, что в них отсутствует белковая матрица, которая могла бы задавать положение молекул БХл в пространстве, как это имеет место во многих других светособирающих комплексах. Небольшое количество белка содержится в оболочке хлоросом, а также в базовой пластинке, с помощью которой хлоросома крепится к цитоплазматической мембране. Многочисленные данные, полученные различными методами спектроскопии, указывают на то, что основу пространственной организации хлоросом составляют квазилинейные цепи молекул БХл [6–10]. Эти цепи могут объединяться в более сложные структуры с помощью, например, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Имеется большое количество теоретических моделей структуры хлоросом, которые опираются, в основном, на данные спектроскопии и микроскопии. Среди них можно выделить различные модели полых цилиндров [11–16], которые используют данные микроскопии замораживания-скалывания [17, 18]. Согласно одной из них, хлоросома зелёной бактерии *Chloroflexus (Cfx.) aurantiacus* состоит из примерно 10–20 цилиндров диаметром 5 нм, уложенных друг на друга в 1–3 слоя по несколько цилиндров в каждом слое [11] (рис. 1П в Приложении). Длина цилиндров соответствует продольному размеру хлоросомы (около 100 нм). Каждый длинный цилиндр поделен примерно на 15–17 одинаковых коротких цилиндров. В свою очередь, каждый короткий цилиндр состоит из 6 линейных цепей по несколько молекул БХл в каждой цепи. Подчеркнём, что данные микроскопии показывают лишь общий контур цилиндров, а представления о цепях молекул основаны исключительно на косвенных данных спектроскопии. Тем не менее, данная цилиндрическая модель удовлетворительно объясняет многие экспериментальные данные стационарной и нестационарной спектроскопии хлоросом с помощью теории экситонов. Цилиндрическая форма агрегатов БХл не является единственно возможной. Альтернативная модель структуры хлоросом предполагает наличие изогнутых двумерных плоскостей и основана на данных криоэлектронной микроскопии [19]. Ряд других моделей предполагает двуслойные цилиндры, полуцилиндры, спирали в виде рулонов, а также различные комбинации этих структур [16, 20–22]. Отметим, что в настоящий момент отдать предпочтение какой-либо одной модели не представляется возможным. При соответствующем выборе свободных параметров любая из перечисленных моделей способ-

на объяснить данные экспериментов. Только рентгеноструктурный анализ кристаллов хлоросом мог бы определить пространственные координаты всех атомов и тем самым дать возможность сделать окончательный выбор в пользу той или иной модели. К сожалению, синтезировать эти кристаллы до сих пор не удаётся.

Основной функцией хлоросом является аккумуляция световой энергии с последующей передачей энергии возбуждённых состояний БХл на базовую пластинку и далее к реакционному центру [2, 3]. Сразу после возбуждения в хлоросоме начинается миграция экситонов. Согласно квантово-химическим расчётам, в цилиндрической модели хлоросом перенос энергии внутри отдельных цилиндров происходит за ~50 фс, а между соседними цилиндрами — за ~100 фс [16]. Через ~500 фс после поглощения света возбуждение концентрируется в области, которая непосредственно примыкает к базовой пластинке. Далее происходит более медленный процесс переноса энергии экситонов на БХл *a* базовой пластинки с характерным временем ~10 пс. Миграция экситонов в хлоросоме сопровождается релаксацией их энергии, которая происходит в течение нескольких сотен фс после возбуждения. В хлоросомах *Cfx. aurantiacus* экситонная релаксация наблюдается при комнатной [14, 23] и криогенной [24] температурах. Процессы миграции, переноса и релаксации энергии отражаются в кинетиках поглощения и излучения хлоросом, имеющих сложную форму. Аппроксимация кинетик с помощью экспоненциальных функций выявляет характерные времена ~10, ~1 и ~0,1 пс [23–25].

Фемтосекундное возбуждение хлоросом может приводить к появлению когерентных осцилляций в кинетиках разностного (свет — темнота) поглощения. В хлоросомах *Cfx. aurantiacus* эти осцилляции были обнаружены при комнатной [25] и криогенной [12] температурах. Фурье-спектр осцилляций выявляет несколько мод, среди которых выделяются две интенсивные широкополосные моды с частотами ~150 и ~50 см⁻¹. Сравнение Фурье-спектров осцилляций с данными резонансного комбинационного рассеяния в хлоросомах [26] показывает близость частот мод, выявляемых обоими методами. Поскольку комбинационное рассеяние даёт спектр колебательных мод, это означает, что и когерентные осцилляции в хлоросомах имеют в основном колебательную природу. Это важное заключение открывает возможность изучить колебательные движения ядер атомов в хлоросомах по спектру

когерентных осцилляций. Особый интерес могут представлять низкочастотные колебательные моды, отвечающие коллективным движениям групп молекул, например, олигомеров БХл. В принципе, определив полный набор колебательных мод, можно решить обратную задачу и восстановить пространственную структуру БХл хлоросом. К сожалению, оба указанных метода спектроскопии дают информацию только о тех колебаниях, которые сопряжены с определённым оптическим переходом. Как правило, это несколько десятков мод в широком диапазоне частот от ~ 10 до $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$, в то время как общее количество нормальных мод даже в одной молекуле БХл достигает нескольких сотен [27]. В предыдущей работе мы попытались соотнести низкочастотные когерентные осцилляции в хлоросомах *Cfx. aurantiacus* с колебаниями цепей БХл [28]. Чрезвычайно низкая амплитуда этих мод не позволила нам сделать однозначный вывод об их природе, хотя сам подход выглядел многообещающим. В настоящей работе мы повторили эту попытку с помощью качественно иной методики, которая заключалась в селективном возбуждении полосы Q_y хлоросом *Cfx. aurantiacus* с помощью узкополосных фемтосекундных импульсов. Длина волны импульсов возбуждения выбиралась таким образом, чтобы некогерентная компонента кинетик разностного (свет – темнота) поглощения ΔA была близка к нулю. Данный подход вместе с теоретическими оценками подтвердил предположение о том, что основу олигомерных агрегатов БХл с в хлоросомах *Cfx. aurantiacus* составляют короткие цепи примерно линейной конфигурации. Этот вывод согласуется со многими литературными данными.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Культуры зелёной бактерии *Cfx. aurantiacus* (штамм Ok-70-fl) выращивали в анаэробных условиях при 55°C на стандартной среде [29] при постоянном перемешивании и разных интенсивностях света. Выделение хлоросом из клеток проводили как описано ранее [30]. Свежие клетки осаждали из культуральной среды центрифугированием при $10\,000\text{ g}$ в течение 20 мин, ротор JA-20, двукратно промывали 10 mM Tris-HCl буфером (pH 8,0) и ресуспендировали 20 мл 50 mM Tris-HCl, содержащим 2 M тиоцианата натрия и 10 mM аскорбата натрия (TTA-буфер). Клетки гомогенизировали, добавляли кристаллическую ДНКазу («Sigma», ФРГ) до концентрации 50 мкг/мл и 100 mM

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ до 2 mM . Суспензию инкубировали 15 мин в темноте при 4°C . Затем клетки разрушали путём трёхкратного пропуска через пресс Френча при $20\,000\text{ psi}$. После добавления этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), pH 7,0, до конечной концентрации 2 mM суспензию разрушенных клеток инкубировали 30 мин при слабом перемешивании в темноте при 4°C . Неразрушенные клетки и большие клеточные обломки отделяли центрифугированием при $20\,000\text{ g}$ в течение 25 мин (ротатор JA-20). Полученный супернатант доводили до 24 мл TTA-буфером и добавляли Triton-X100 до конечной концентрации $0,05\%$ (m/v). Непрерывный градиент сахарозы (от 55% до 20% , m/v) в TTA-буфере готовили непосредственно в центрифужных стаканчиках. На каждый градиент сахарозы наносили по 4 мл супернатанта. После центрифугирования в течение 20 ч при $135\,000\text{ g}$ ($26\,000\text{ об./мин}$, ротор SW-27) при 4°C фракцию хлоросом отбирали в области $28\text{--}30\%$ градиента сахарозы.

Анализ спектров поглощения полученных фракций проводили на спектрофотометре Hitachi-557 («Hitachi», Япония) в диапазоне длин волн от 350 до 900 нм . Отбор хлоросомных фракций осуществляли по наличию поглощения в области 750 нм (поглощение БХл с хлоросом) и отсутствию поглощения в области $800\text{--}900\text{ нм}$ (область поглощения светособирающей антенны мембраны). Для дальнейшей очистки полученные хлоросомные фракции объединяли и наносили на непрерывный градиент сахарозы (от 45% до 15%) в TTA-буфере по $1,5\text{ мл}$. Фракции хлоросом отбирали после центрифугирования в течение 20 ч при $135\,000\text{ g}$ ($26\,000\text{ об./мин}$, ротор SW-27) при 4°C .

Для измерения разностных (свет – темнота) спектров поглощения ΔA с фемтосекундным разрешением использовали лазерный спектрометр. Генерация световых импульсов длительностью 110 фс происходила в лазере на титан-сапфире с синхронизацией мод («Spectra Physics», США). Перестройку и фильтрацию длины волны излучения лазера в диапазоне $700\text{--}800\text{ нм}$ проводили с помощью внутрирезонаторного фильтра. Ширина спектра лазерного излучения была 3 нм , а длина волны (736 нм) соответствовала пересечению спектров ΔA и нулевой линии (см. рис. 1). Лазерные импульсы усиливались в многопроходном усилителе на титан-сапфире («Авеста», Россия). Основная часть усиленного излучения фокусировалась в плоскую струю этиленгликоля для генерации фемтосекундного континуума, который использовался в качестве зондирующего света. Малая часть усиленного

излучения применялась для возбуждения хлоросом. Для регистрации спектров ΔA применяли оптический многоканальный анализатор на основе CCD-матрицы («Oriel», Франция), соединённый с монохроматором. Задержка между импульсами возбуждения и зондирования варьировала в диапазоне от $-0,2$ до 10 пс с точностью 1 фс. Угол между плоскостями поляризации возбуждающего и зондирующего света составлял $54,7^\circ$ (магический угол). Коэффициент поглощения образцов составлял $0,5$ на длине волны 750 нм, при этом доля возбуждённых хлоросом не превышала 10% . Для уменьшения уровня шумов применяли накопление и усреднение нескольких тысяч измерений при каждом значении задержки, а также охлаждение матрицы анализатора спектров. Кинетики ΔA строились для фиксированных длин волн на основе измеренных спектров ΔA . Измерения проводили при температуре 80 К, для чего образцы смешивались с глицерином в концентрации 65% (v/v).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Типичный стационарный спектр полосы поглощения Q_y хлоросом *Cfx. aurantiacus* представлен на рис. 1, а, а типичный спектр ΔA , измеренный через 200 фс после возбуждения, показан на рис. 1, б. Спектры поглощения и ΔA хлоросом, полученных при разной освещённости, имеют сильную качественную схожесть, хотя и отличаются количественно (рис. 2П в Приложении). Отрицательная полоса спектра ΔA с максимумом при 747 нм образована за счёт вынужденного излучения возбуждённого состояния олигомеров БХл *c* и выцветания полосы поглощения Q_y . Небольшая положительная полоса с максимумом при 732 нм отражает поглощение из возбуждённого состояния БХл *c*. Наличие отрицательной и положительной полос в области 730 – 760 нм спектра ΔA типично для агрегированных молекул БХл [23, 25]. При 736 нм спектр ΔA пересекает нулевую линию $\Delta A = 0$. При увеличении интервала времени между импульсами возбуждения и зондирования в пикосекундном диапазоне обе полосы спектра ΔA уменьшаются по амплитуде, что отражает основной процесс переноса энергии БХл *c* $\rightarrow$ БХл *a* [23, 25]. Быстрые процессы экситонно-колебательной релаксации и миграции энергии по хлоросоме усложняют динамику этого процесса, приводя к мультиэкспоненциальной зависимости спектра ΔA от времени. При фемтосекундном возбуждении кинетика ΔA может стать ещё более

сложной за счёт появления когерентных осцилляций. Отделение этих осцилляций от неосциллирующей части кинетики ΔA является нетривиальной математической задачей в силу того, что неизвестно количество и параметры экспоненциальных функций, которые аппроксимируют кинетику ΔA . Ошибки при выборе аппроксимирующих функций могут серьёзно исказить выделенные осцилляции. Эта задача радикально упрощается для кинетики, измеренной на длине волны вблизи 736 нм, где спектр ΔA пересекает нулевой уровень (рис. 1, б). В этой области длин волн неосциллирующая часть кинетики ΔA очень близка к нулю и, что не менее важно, не зависит от времени в течение нескольких пс после возбуждения [25]. Таким образом, кинетика ΔA , измеренная при 736 нм, должна содержать только когерентные осцилляции.

На рис. 2–5 представлены кинетики ΔA и их спектры Фурье, измеренные на длине волны 736 нм, для хлоросом *Cfx. aurantiacus*, выделенных из бактериальных культур, выращенных при разных условиях освещённости. Для усиления когерентных осцилляций длина волны возбуждения была выбрана равной длине

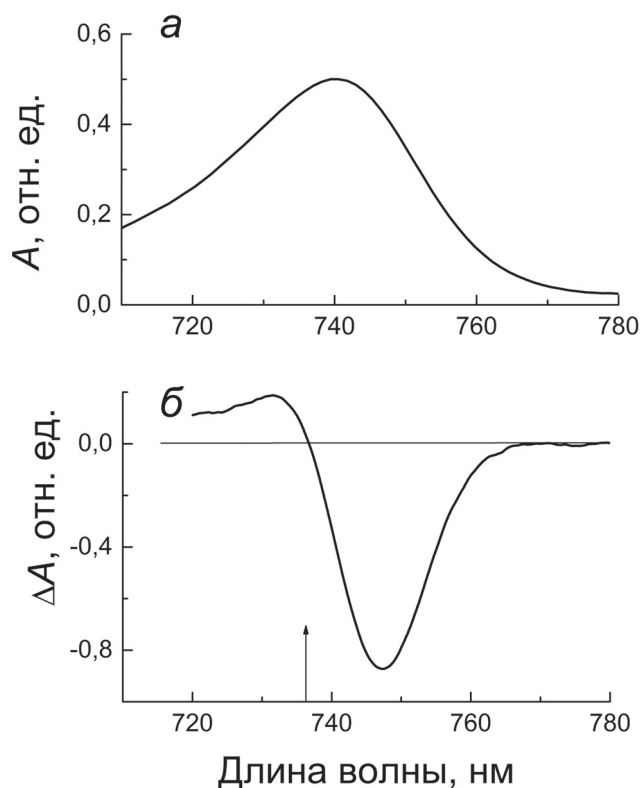


Рис. 1. Стационарный спектр полосы поглощения Q_y хлоросом *Cfx. aurantiacus* (а) и типичный спектр ΔA (свет – темнота), измеренный через 200 фс после возбуждения (б). Стрелкой показана область возбуждения образцов и измерения кинетик (736 нм)

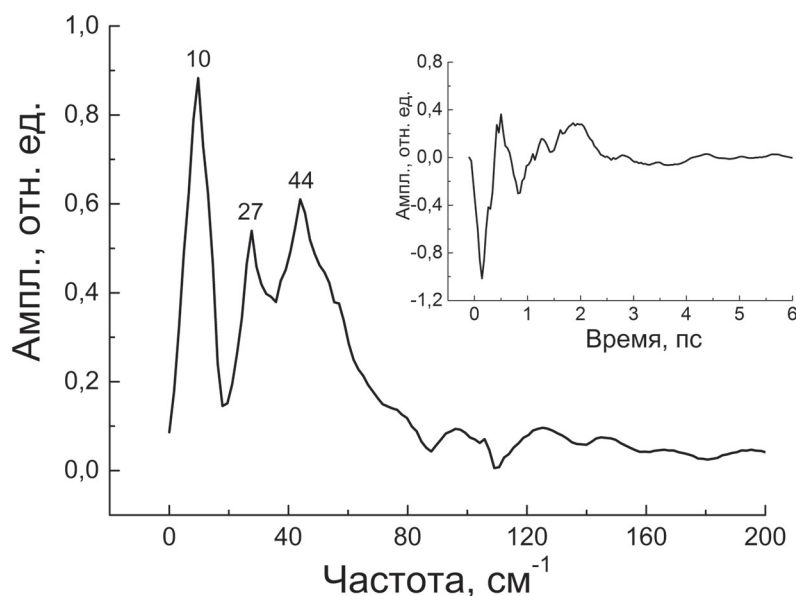


Рис. 2. Спектр Фурье кинетики ΔA хлоросом *Cfx. aurantiacus*, выделенных из бактериальных культур, выращенных при освещённости 6×10^{19} фот./м². Числа над кривой — частоты максимумов. На вставке — кинетика ΔA , измеренная на длине волны 736 нм

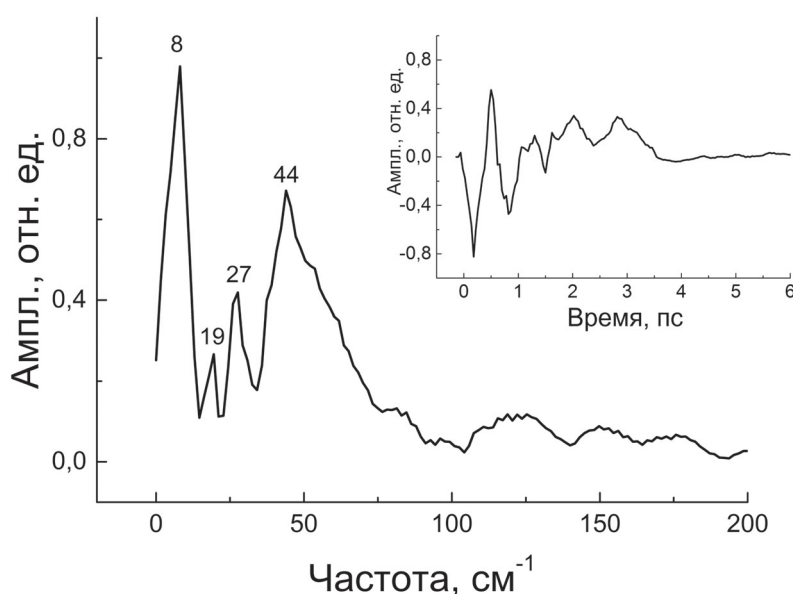


Рис. 3. Спектр Фурье кинетики ΔA хлоросом *Cfx. aurantiacus*, выделенных из бактериальных культур, выращенных при освещённости 3×10^{19} фот./м². Числа над кривой — частоты максимумов. На вставке — кинетика ΔA , измеренная на длине волны 736 нм

волны зондирования, то есть 736 нм. Как и ожидалось, кинетики ΔA представляют собой осцилляции сложной формы, затухающие в течение нескольких пс после возбуждения. Неосциллирующие экспоненциальные компоненты кинетик практически равны нулю. Преобразование Фурье, применённое к кинетикам, даёт информацию о характерных частотах осцилляций. При вычислении спектра Фурье мы не учитывали начальный этап кинетик (задержка < 200 фс), который мог быть искажён нарастающим возбуждением и интерферен-

цией между импульсами возбуждения и зондирования. Максимальная частота осцилляций, доступная для измерений, в основном определяется длительностью импульса возбуждения. Применение узкополосных импульсов длительностью 110 фс в нашей работе ограничило спектр Фурье максимальной частотой ~ 200 см⁻¹, однако позволило детально исследовать область более низких частот. Заметим, что применение для возбуждения хлоросом широкополосных импульсов меньшей длительности позволяет регистрировать более высокие

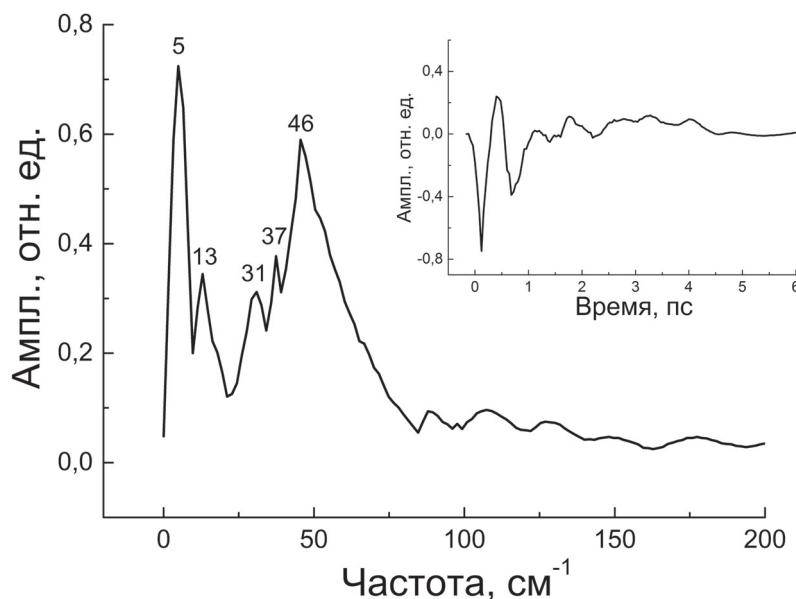


Рис. 4. Спектр Фурье кинетики ΔA хлоросом *Cfx. aurantiacus*, выделенных из бактериальных культур, выращенных при освещённости 6×10^{18} фот./м². Числа над кривой — частоты максимумов. На вставке — кинетика ΔA , измеренная на длине волны 736 нм

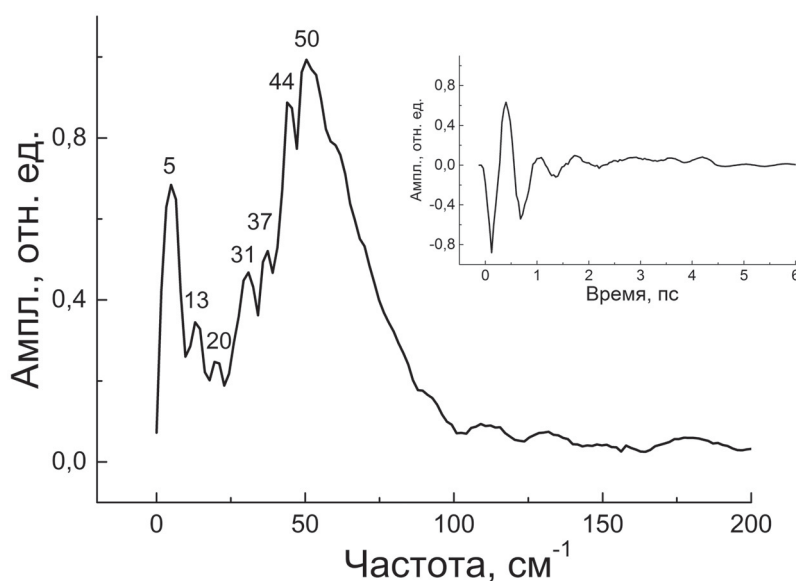


Рис. 5. Спектр Фурье кинетики ΔA хлоросом *Cfx. aurantiacus*, выделенных из бактериальных культур, выращенных при освещённости $1,2 \times 10^{18}$ фот./м². Числа над кривой — частоты максимумов. На вставке — кинетика ΔA , измеренная на длине волны 736 нм

частоты осцилляций, но затрудняет исследование области низких частот [28].

В хлоросомах, выращенных при достаточно сильной освещённости ($\sim 6 \times 10^{19}$ фот./м²), спектр Фурье когерентных осцилляций имеет наиболее простую форму с тремя основными пиками при 10, 27 и 44 см⁻¹ (рис. 2). Пики при 27 и 44 см⁻¹ входят, по-видимому, в широкую полосу с границами от ~ 20 до ~ 90 см⁻¹. Уменьшение освещённости культивирования вдвое приводит к тому, что в спектре Фурье осцилляций хлоросом наблюдаются четыре пика

при 8, 19, 27 и 44 см⁻¹ (рис. 3). Пик при 8 см⁻¹ является, скорее всего, аналогом пика при 10 см⁻¹ хлоросом, выращенных при сильной освещённости. Дальнейшее уменьшение освещённости культивирования в 10 раз приводит к следующему набору частот осцилляций: 5, 13, 31, 37 и 46 см⁻¹ (рис. 4). Два самых низкочастотных пика образуют, по-видимому, одну группу, а остальные три — другую. Наконец, хлоросомы, полученные при уменьшенной в 50 раз освещённости, демонстрируют следующие семь частот осцилляций: 5, 13, 20, 31, 37,

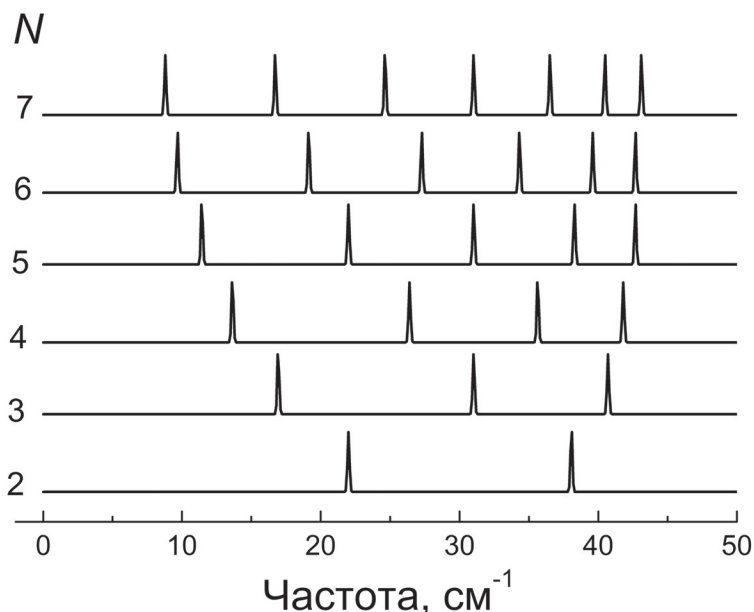


Рис. 6. Спектр колебаний линейной цепи из N одинаковых молекул массы m , соединённых пружинами с жёсткостью k , рассчитанный по формуле (1). Ширина отдельных пиков произвольна. Подробности – в тексте

44 и 50 см^{-1} (рис. 5). Мы видим, что по мере уменьшения освещённости, применяемой при культивировании бактериальных культур, увеличивается количество характерных частот когерентных осцилляций в хлоросомах. При этом несколько расширяется диапазон этих частот: от $10\text{--}44$ до $5\text{--}50\text{ см}^{-1}$.

Заметим, что для всех хлоросом наибольшую амплитуду имеют два пика в спектрах Фурье: один – с самой низкой частотой, и другой – самый высокочастотный. Для сравнения мы провели анализ кинетик, полученных при возбуждении и зондировании хлоросом на длине волны 750 нм , примерно соответствующей максимуму вынужденного излучения (рис. 3П–5П в Приложении). Оказалось, что количество Фурье-компонент и их частоты не зависят от длины волны возбуждения, меняются лишь их относительные амплитуды. В целом, возбуждение на длине волны 736 нм даёт более чёткую картину осцилляций с меньшим количеством шумов, чем возбуждение на длине волны 750 нм .

Для теоретического моделирования полученных данных мы использовали представление о колебаниях линейной цепи, состоящей из N одинаковых молекул массы m , соединённых между собой упругими связями в виде пружин с жёсткостью k . Собственные частоты колебаний такой цепи ω_n выражаются простой формулой (1) [31]:

$$\omega_n = 2(k/m)^{0.5} |\sin(\pi n / 2(N+1))|, \quad n = 1, 2 \dots N. \quad (1)$$

На рис. 6 представлены спектры колебаний такой линейной цепи для разных значений N . Количество характерных частот колебаний равно количеству молекул в цепи. При увеличении числа N диапазон частот расширяется как в сторону более низких, так и в сторону более высоких частот. При $N \gg 1$ большая часть частот группируется вблизи нижней и верхней границ диапазона, при этом минимальная частота стремится к нулю. Наиболее важный вывод состоит в том, что для оценки количества молекул в цепи достаточно сосчитать количество пиков в спектре колебаний цепи. Возвращаясь к нашим экспериментальным данным (рис. 2–5), мы видим, что количество пиков в спектрах Фурье осцилляций варьирует от 3 до 7. Предполагая, что эти пики отражают колебания линейных цепей молекул БХл *c*, составляющих основу хлоросом *Cfx. aurantiacus*, мы приходим к выводу, что эти цепи состоят из 3–7 молекул БХл *c*. Аналогичный вывод был сделан нами ранее по результатам исследований гиперхромизма спектров поглощения хлоросом [32], а также по особенностям спектров кругового дихроизма и фемтосекундных спектров ΔA [33]. Придерживаясь цилиндрической модели, можно заключить, что вдоль длинной оси хлоросомы *Cfx. aurantiacus* уместается около 15 коротких цепей БХл *c*, если их располагать одну за другой. При этом длина каждой короткой цепи примерно равна 6 нм . Отметим, что ячеистое строение с тем же периодом 6 нм характерно для паракристаллической структуры базовой пластинки *Cfx. aurantiacus* [17, 18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опираясь на полученные данные, интересно оценить по порядку величины энергии межмолекулярных связей в агрегатах БХл с хлоросом. Зная массу m молекулы БХл ~ 900 а.е.м. $= 1,6 \times 10^{-24}$ кг [1] и полагая частоту межмолекулярных колебаний $\omega_0 \sim 10$ см $^{-1}$ или $\sim 2 \times 10^{12}$ Гц, оценим жёсткость связи $k = \omega_0^2 m \sim 1,3$ Дж/м 2 . Полагая среднюю длину координационной связи между соседними молекулами БХл в цепи $L \sim 1-2$ Å [34], оценим энергию связи $U = kL^2/2 \sim 2 \times 10^{-20}$ Дж или ~ 1000 см $^{-1}$. Эта энергия соответствует характерной энергии водородных связей, которые играют определяющую роль в формировании агрегатов БХл в хлоросомах [4].

Учёт внутримолекулярных колебательных движений в хлоросомах значительно усложняет интерпретацию полученных данных. Спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния в хлоросомах *Cfx. aurantiacus* даёт следующие значения низкочастотных колебательных мод: 63, 94, 120, 148, 162, 183, 214, 272, 291, 315, 360 и 384 см $^{-1}$, причём наибольшую амплитуду имеют моды при 94, 120 и 148 см $^{-1}$ [26]. Обнаружение мод с частотами менее 60 см $^{-1}$ затруднительно для данного вида спектроскопии. Кроме того, в спектре комбинационного рассеяния хлоросом имеется целый ряд слабых высокочастотных мод вплоть до частот ~ 2000 см $^{-1}$. Эти высокочастотные моды идентифицированы с достаточной точностью: они соответствуют колебаниям отдельных атомов и небольших атомных групп, принадлежащих одной и той же молекуле БХл. Низкочастотные моды хлоросом до сих пор не идентифицированы, однако считается несомненным, что они соответствуют колебаниям больших фрагментов молекул БХл. Более того, ряд мод может охватывать атомы, принадлежащие не одной, а двум и более соседним молекулам БХл. В этом контексте разделение колебательных мод хлоросом на межмолекулярные и внутримолекулярные выглядит достаточно условным. Расчёты *ab initio* спектральной плотности для модели хлоросомы, состоящей из многослойных рулонов, выявили ряд низкочастотных мод и более интенсивных высокочастотных мод, сопряжённых с оптическим переходом Q_y [22]. В этих расчётах низкочастотные моды представляли межмолекулярные колебания в отдельных слоях молекул БХл.

Расчёт нормальных мод для изолированных молекул БХл даёт следующие значения частот самых медленных колебаний: 3, 9, 20, 23, 27, 35, 40, 44 и 47 см $^{-1}$ [27]. Все эти моды силь-

но делокализованы по 10–40 атомам. Наиболее сильная мода при 35 см $^{-1}$ отвечает деформациям тетрапиррольного кольца и либрациям ацетильной группы. Для мод при 3, 9, 20 и 23 см $^{-1}$ характерны движения фитольного хвоста и тетрапиррольного кольца как целых независимых частей, в то время как у мод с большими частотами эти движения сильно перемешаны. Мода при 9 см $^{-1}$ имеет максимальную делокализацию: она представляет движения 55 атомов, которые принадлежат центральному кольцу, боковым цепям и фитольному хвосту. Эти движения можно представить себе как либрацию центральной части молекулы БХл вокруг оси C5MgC10 и либрацию фитольного хвоста, причём эти два вида либраций происходят в противофазе.

Моделирование колебаний линейной цепи молекул БХл в терминах связанных колебательных мод возможно с помощью одномерной модели N одинаковых физических маятников, соединённых пружинами [31]. Каждый маятник представляет определённую колебательную моду отдельной молекулы БХл. Собственные частоты колебаний такой цепи маятников ω_n можно записать так (2):

$$\omega_n^2 = g/l + (4k/m) \sin^2(\pi n/2N), \quad (2)$$

$$n = 0, 1, 2 \dots N-1,$$

где g – ускорение силы тяжести, l – длина маятника, m – масса маятника, k – жёсткость пружин. Формула (2) очень похожа на формулу (1), с той лишь разницей, что минимальная частота колебаний цепи маятников равна собственной частоте каждого маятника $(g/l)^{0.5}$. Собственные частоты колебаний цепи маятников находятся в диапазоне от $(g/l)^{0.5}$ до $(g/l + 4k/m)^{0.5}$, причём количество колебательных мод равно числу маятников в цепи. Из анализа рис. 2–5 можно видеть, что $(g/l)^{0.5} \sim 10$ см $^{-1}$ и $(g/l + 4k/m)^{0.5} \sim 50$ см $^{-1}$, откуда получаем оценку $2(k/m)^{0.5} \sim 20$ см $^{-1}$. Как и ожидалось, эта оценка близка к полученной по формуле (1), что подтверждает близость внутримолекулярных и межмолекулярных частот колебательных мод в диапазоне очень низких частот 10–100 см $^{-1}$. Тем не менее, общий вывод для обоих типов колебаний одинаков: если олигомеры БХл имеют форму линейных цепей, количество колебательных мод равно количеству молекул в цепи.

Подчёркнём, что представление об одномерных колебаниях линейных цепей является очевидным упрощением. В реальной хлоросоме колебания происходят в трёх измерениях, а цепи олигомеров БХл могут иметь изогнутую форму. Когерентная спектроскопия может

регистрировать только те колебания, которые сопряжены с определённым оптическим переходом, то есть имеют ненулевую проекцию на оптическую ось этого перехода. В нашем случае это переход Q_y , ось которого расположена в плоскости центрального кольца БХл и проходит через атомы азота первого и третьего пиррольных колец и атом магния [1]. Согласно моделированию данных спектроскопии, угол наклона центрального кольца БХл относительно длинной оси хлоросом составляет $37 \pm 5^\circ$ в рамках цилиндрической модели, а цепи БХл располагаются параллельно длинной оси [12]. В олигомеризации БХл хлоросом принимают участие связи между центральным атомом магния и боковыми цепями соседних молекул [4–5]. Таким образом, сжатие-растяжение связей между соседними молекулами БХл происходит преимущественно вдоль длинной оси хлоросом и имеет проекцию на ось перехода Q_y , пропорциональную $\cos(37 \pm 5^\circ)$. Другие типы колебаний (изгиб и кручение) этих связей имеют, скорее всего, сверхнизкие частоты, недоступные для регистрации методами когерентной спектроскопии. В общем случае изогнутой цепи БХл направление колебаний может не совпадать с длинной осью хлоросомы. Более того, различные колебательные моды могут иметь разные направления и, следовательно, их проекции на оси Q_y могут быть существенно разными. В этом контексте разное количество регистрируемых мод в хлоросомах, приготовленных в разных условиях (например, при разной освещённости), может указывать на отличия в их стереометрии даже при одинаковой длине цепей БХл.

Интересно сравнить наши данные когерентной спектроскопии хлоросом *Cfx. aurantiacus* с аналогичными данными о других фотосинтезирующих объектах. Ближайший родственник *Cfx. aurantiacus* — зелёная серная бактерия *Chlorobium (Cb.) tepidum* — имеет самую большую хлоросому, состоящую из более чем 10^5 молекул БХл *c/d* в агрегированном состоянии [3]. Это в несколько раз больше, чем в хлоросоме *Cfx. aurantiacus*. Согласно данным теоретического моделирования, олигомеры БХл в хлоросомах *Cb. tepidum* могут образовывать цилиндры, стенки которых представляют собой плотно упакованные слои молекул БХл [12]. Самые низкочастотные моды когерентных осцилляций в спектрах ΔA хлоросом *Cb. tepidum* имеют характерные частоты 5, 17, 52 и 76 см^{-1} , причём наиболее сильная мода имеет частоту 17 см^{-1} [35]. Две моды при 5 и 17 см^{-1} в сумме перекрывают диапазон $2\text{--}30 \text{ см}^{-1}$. Частоты этих мод весьма близки к таковым для хлоросом *Cfx. aurantiacus*, полученных при слабой освещённости (5 и 13 см^{-1} , рис. 4 и 5).

В реакционных центрах пурпурной бактерии *Rhodobacter (Rba.) sphaeroides* когерентные осцилляции с частотами при 8, 30, 44 и 67 см^{-1} наблюдаются в возбуждённом состоянии димера БХл *a*, причём мода с частотой 8 см^{-1} имеет максимальную амплитуду [36]. Частоты 8, 30 и 44 см^{-1} близки к таковым для хлоросом *Cfx. aurantiacus*, полученных при сильной освещённости (рис. 2). Для этих хлоросом оценочное количество молекул БХл в каждой цепи составляет 3, что всего на 1 молекулу больше, чем в димере реакционных центров. Когерентная двумерная электронная спектроскопия мономерных молекул Хл *a* показала отсутствие заметных осцилляций с частотами менее 260 см^{-1} [37]. К аналогичному выводу для частот ниже 115 см^{-1} привели данные резонансного комбинационного рассеяния мономерных молекул Хл *a* [38]. Когерентная спектроскопия базовой пластинки хлоросом *Cfx. aurantiacus*, которая содержит мономерные молекулы БХл *a* в качестве основного пигмента, показала полное отсутствие осцилляций [25].

В нашей работе мы использовали хлоросомы, выделенные из культур фотосинтезирующей бактерии *Cfx. aurantiacus*, выращенных при разной освещённости. Оказалось, что чем ниже эта освещённость, тем больше длина цепей БХл *c*, составляющих структурную основу хлоросом. К такому же выводу приводят и многочисленные данные, полученные с использованием различных методик [11, 33, 39]. Установлено, что размер хлоросом и количество молекул основного пигмента увеличиваются по мере уменьшения интенсивности культивирующего света, что обеспечивает выживание зелёных бактерий в условиях возрастающего дефицита света. При неизменной структуре хлоросомы большего размера должны иметь меньшую эффективность переноса энергии к базовой пластинке за счёт увеличения потерь на спонтанное излучение и увеличения среднего времени миграции энергии по хлоросоме. Чтобы компенсировать этот негативный эффект, природа вносит изменения в структуру хлоросом. Одним из способов этого является увеличение размеров элементарных блоков хлоросом за счёт удлинения цепей БХл. Это увеличивает вероятность захвата фотонов каждым блоком. Кроме того, миграция энергии экситонов вдоль цепей БХл происходит с максимальной скоростью за счёт сильного сопряжения соседних молекул [16]. Другим способом сохранения высокой эффективности переноса энергии в больших хлоросомах является уплотнение упаковки молекул БХл.

Ярким примером этого служит бактерия *Cb. tepidum*, хлоросома которой в несколько раз больше, чем у *Cfx. aurantiacus*, однако среднее время переноса энергии на базовую пластинку примерно такое же, то есть 10–20 пс [12]. Предполагается, что цилиндрические структуры хлоросом *Cb. tepidum* являются многослойными и представляют собой или 2–3 цилиндра разного диаметра, вложенные один в другой, или трёхмерные цилиндрические рулоны. Очевидно, характерные частоты колебаний таких структур имеют нижнюю границу много меньше 1 см^{-1} . Исследование этих сверхнизких частот является интересной и перспективной задачей в контексте выяснения физических основ функционирования хлоросом. Знание этих основ может помочь в решении глобальной задачи создания высокоэффективных искусственных преобразователей солнечной энергии.

Вклад авторов. А.Г. Яковлев — проведение экспериментов, написание статьи; А.С. Таисова — приготовление образцов, перевод статьи на английский язык; З.Г. Фетисова — руководство работами.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность покойному академику В.А. Шувалову за общую поддержку и постоянный интерес к их работе.

Финансирование. Работа выполнена за счёт средств госзадания «Фотобиофизика преобразования солнечной энергии в живых системах» (№ АААА-А17-117120540070-0).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических норм. Настоящая статья не содержит описания каких-либо исследований с участием людей или животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clayton, R. (1980) *Photosynthesis: physical mechanisms and chemical patterns*, Cambridge University Press, USA.
2. Mirkovic, T., Ostroumov, E., Anna, J., van Gron-delle, R., Govindjee, and Scholes, G. (2017) Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms, *Chem. Rev.*, **117**, 249–293, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00002.
3. Frigaard, N.-U., and Bryant, D. (2006) Chlorosomes: antenna organelles in green photosynthetic bacteria, in *Complex intracellular structures in prokaryotes. Microbiology monographs* (Shively, J. M., ed), vol. 2, Springer, Berlin, pp. 79–114, doi: 10.1007/7171_021.
4. Krasnovsky, A., and Bystrova, M. (1980) Self-assembly of chlorophyll aggregated structures, *BioSystems*, **12**, 181–194, doi: 10.1016/0303-2647(80)90016-7.
5. Smith, K., Kehres, L., and Fajer, J. (1983) Aggregation of bacteriochlorophylls *c*, *d* or *e*. Models for the antenna chlorophylls of green and brown photosynthetic bacteria, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1387–1389, doi: 10.1021/ja00343a062.
6. Van Dorssen, R. J., Vasmel, H., and Ames, J. (1986) Pigment organization and energy transfer in the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*. II. The chlorosome, *Photosynth. Res.*, **9**, 33–45, doi: 10.1007/BF00029729.
7. Fetisova, Z., Freiberg, A., and Timpmann, K. (1988) Long-range molecular order as an efficient strategy for light harvesting in photosynthesis, *Nature (London)*, **334**, 633–634, doi: 10.1038/334633a0.
8. Fetisova, Z., and Muring, K. (1992) Experimental evidence of oligomeric organization of antenna bacteriochlorophyll *c* in green bacterium *Chloroflexus aurantiacus* by spectral hole burning, *FEBS Lett.*, **307**, 371–374, doi: 10.1016/0014-5793(92)80715-s.
9. Fetisova, Z., and Muring, K. (1993) Spectral hole burning study of intact cells of green bacterium *Chlorobium limicola*, *FEBS Lett.*, **323**, 159–162, doi: 10.1016/0014-5793(93)81470-k.
10. Fetisova, Z., Muring, K., and Taisova, A. (1994) Strongly exciton coupled BChl *e* chromophore system in chlorosomal antenna of intact cells of green bacterium *Chlorobium phaeovibrioides*: A spectral hole burning study, *Photosynth. Res.*, **41**, 205–210, doi: 10.1007/BF02184161.
11. Fetisova, Z., Freiberg, A., Muring, K., Novoderezhkin, V., Taisova, A., and Timpmann, K. (1996) Excitation energy transfer in chlorosomes of green bacteria: theoretical and experimental studies, *Biophys. J.*, **71**, 995–1010, doi: 10.1016/S0006-3495(96)79301-3.
12. Prokhorenko, V. I., Steensgaard, D. B., and Holzwarth, A. R. (2000) Exciton dynamics in the chlorosomal antennae of the green bacteria *Chloroflexus aurantiacus* and *Chlorobium tepidum*, *Biophys. J.*, **79**, 2105–2120, doi: 10.1016/S0006-3495(00)76458-7.
13. Muring, K., Novoderezhkin, V., Taisova, A., and Fetisova, Z. (1999) Exciton levels structure of antenna bacteriochlorophyll *c* aggregates in the green bacterium *Chloroflexus aurantiacus* as probed by 1.8–293 K fluorescence spectroscopy, *FEBS Lett.*, **456**, 239–242, doi: 10.1016/s0014-5793(99)00953-9.
14. Martiskainen, J., Linnanto, J., Kananavicius, R., Lehtovuori, V., and Korppi-Tommola, J. (2009) Excitation energy transfer in isolated chlorosomes from *Chloroflexus aurantiacus*, *Chem. Phys. Lett.*, **477**, 216–220, doi: 10.1016/j.cplett.2009.06.080.

15. Martiskainen, J., Linnanto, J., Aumanen, V., Myllyperkiö, P., and Korppi-Tommola, J. (2012) Excitation energy transfer in isolated chlorosomes from *Chlorobaculum tepidum* and *Prosthecochloris aestuarii*, *Photochem. Photobiol.*, **88**, 675-683, doi: 10.1111/j.1751-1097.2012.01098.x.
16. Linnanto, J. V., and Korppi-Tommola, J. E. I. (2012) Exciton description of chlorosome to baseplate excitation energy transfer in filamentous anoxygenic phototrophs and green sulfur bacteria, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 11144-11161, doi: 10.1021/jp4011394.
17. Staehelin, L., Golecki, J., Fuller, R., and Drews, G. (1978) Visualization of the supramolecular architecture of chlorosomes (*Chlorobium* type vesicles) in freeze-fractured cells of *Chloroflexus aurantiacus*, *Arch. Microbiol.*, **119**, 269-277, doi: 10.1007/BF00405406.
18. Sprague, S., Staehelin, L., DiBartolomeis, M., and Fuller, R. (1981) Isolation and development of chlorosomes in the green bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, *J. Bacteriol.*, **147**, 1021-1031, doi: 10.1128/jb.147.3.1021-1031.1981.
19. Psencik, J., Ikonen, T. P., Laurinmaki, P., Merckel, M. C., Butcher, S. J., Serimaa, R. E., and Tuma, R. (2004) Lamellar organization of pigments in chlorosomes, the light harvesting complexes of green photosynthetic bacteria, *Biophys. J.*, **87**, 1165-1172, doi: 10.1529/biophysj.104.040956.
20. Günther, L., Jendry, M., Bloemsma, E., Tank, M., Oostergetel, G., Bryant, D., Knoester, J., and Köhler, J. (2016) Structure of light-harvesting aggregates in individual chlorosomes, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 5367-5376, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03718.
21. Sawaya, N., Huh, J., Fujita, T., Saikin, S., and Aspuru-Guzik, A. (2015) Fast delocalization leads to robust long-range excitonic transfer in a large quantum chlorosome model, *Nano Lett.*, **15**, 1722-1729, doi: 10.1021/nl504399d.
22. Fujita, T., Huh, J., Saikin, S., Brookes, J., and Aspuru-Guzik, A. (2014) Theoretical characterization of excitation energy transfer in chlorosome light-harvesting antennae from green sulfur bacteria, *Photosynth. Res.*, **120**, 273-289, doi: 10.1007/s11120-014-9978-7.
23. Yakovlev, A. G., Taisova, A. S., and Fetisova, Z. G. (2021) Utilization of blue-green light by chlorosomes from the photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*: Ultrafast excitation energy conversion and transfer, *Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics*, **1862**, 148396, doi: 10.1016/j.bbabo.2021.148396.
24. Savikhin, S., Zhu, Y., Blankenship, R. E., and Struve, W. S. (1996) Intraband energy transfers in the BChl *c* antenna of chlorosomes from the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17978-17980, doi: 10.1021/jp961752b.
25. Savikhin, S., Zhu, Y., Lin, S., Blankenship, R. E., and Struve, W. S. (1994) Femtosecond spectroscopy of chlorosome antennas from the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10322-10334, doi: 10.1021/j100091a056.
26. Cherepy, N. J., Du Mei, Holzwarth, A. R., and Mathies, R. A. (1996) Near-infrared resonance Raman spectra of chlorosomes: probing nuclear coupling in electronic energy transfer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4662-4671, doi: 10.1021/jp952992e.
27. Klevanik, A. V. (2001) Low frequency vibrations of bacteriochlorophyll, *Optics Spectroscopy*, **90**, 55-66, doi: 10.1134/1.1343547.
28. Yakovlev, A. G., Taisova, A. S., Shuvalov, V. A., and Fetisova, Z. G. (2018) Estimation of the bacteriochlorophyll *c* oligomerisation extent in *Chloroflexus aurantiacus* chlorosomes by very low-frequency vibrations of the pigment molecules: A new approach, *Biophys. Chem.*, **240**, 1-8, doi: 10.1016/j.bpc.2018.05.004.
29. Pierson, B., and Castenholz, R. (1974) Studies of pigments and growth in *Chloroflexus aurantiacus*, a phototrophic filamentous bacterium, *Arch. Microbiol.*, **100**, 283-305, doi: 10.1007/BF00446324.
30. Taisova, A. S., Keppen, O. I., Lukashev, E. P., Arutyunyan, A. M., and Fetisova, Z. G. (2002) Study of the chlorosomal antenna of the green mesophilic filamentous bacterium *Oscillochloris trichoides*, *Photosynth. Res.*, **74**, 73-85, doi: 10.1023/A:1020805525800.
31. Трубецков Д. И., Рожнев А. Г. (2001) *Линейные колебания и волны*, Физматлит, Москва.
32. Yakovlev, A. G., Taisova, A. S., and Fetisova, Z. G. (2020) Q-band hyperchromism and B-band hypochromism of bacteriochlorophyll *c* as a tool for investigation of the oligomeric structure of chlorosomes of the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, *Photosynth. Res.*, **146**, 95-108, doi: 10.1007/s11120-019-00707-9.
33. Yakovlev, A., Taisova, A., Arutyunyan, A., Shuvalov, V., and Fetisova, Z. (2017) Variability of aggregation extent of light-harvesting pigments in peripheral antenna of *Chloroflexus aurantiacus*, *Photosynth. Res.*, **133**, 343-356, doi: 10.1007/s11120-017-0374-y.
34. Глинка Н. Л. (1975) *Общая химия*, «Химия», Ленинград.
35. Savikhin, S., van Noort, P. I., Zhu, Y., Lin, S., Blankenship, R. E., and Struve, W. S. (1995) Ultrafast energy transfer in light-harvesting chlorosomes from the green sulfur bacterium *Chlorobium tepidum*, *Chem. Phys.*, **194**, 245-258, doi: 10.1016/0301-0104(95)00019-k.
36. Yakovlev, A. G., Shkuropatov, A. Ya., and Shuvalov, V. A. (2002) Nuclear wavepacket motion between P* and P⁺B_A⁻ potential surfaces with a subsequent electron transfer to H_A in bacterial reaction centers at 90 K. Electron transfer pathway, *Biochemistry*, **41**, 14019-14027, doi: 10.1021/bi02025n.
37. Meneghin, E., Leonardo, C., Volpato, A., Bolzonello, L., and Collini, E. (2017) Mechanistic insight into internal conversion process within Q-bands of

- chlorophyll *a*, *Sci. Rep.*, **7**, 11389, doi: 10.1038/s41598-017-11621-2.
38. Lutz, M. (1977) Antenna chlorophyll in photosynthetic membranes. A study by resonance Raman spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta*, **460**, 408-430, doi: 10.1016/0005-2728(77)90081-0.
39. Novoderezhkin, V. I., Taisova, A. S., and Fetisova, Z. G. (2001) Unit building block of the oligomeric chlorosomal antenna of the green photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*: modeling of nonlinear optical spectra, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 234-240, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00045-8.

LOW-FREQUENCY VIBRATIONS OF BACTERIOCHLOROPHYLL OLIGOMERS IN CHLOROSOMES OF PHOTOSYNTHETIC GREEN BACTERIA

A. G. Yakovlev*, A. S. Taisova, and Z. G. Fetisova

*Belozersky Institute of Physico-Chemical Biology, Lomonosov Moscow State University,
119992 Moscow, Russia; e-mail: yakov@belozersky.msu.ru*

In green photosynthetic bacteria, light absorption occurs in bacteriochlorophyll (BChl) *c/d/e* oligomers, which are located in chlorosomes – unique structures created by nature to collect the energy of very weak light fluxes. Using coherent femtosecond spectroscopy at cryogenic temperature, we detected and studied low-frequency vibrational motions of BChl *c* oligomers in the chlorosomes of the green bacteria *Chloroflexus (Cfx.) aurantiacus*. The objects of the study were chlorosomes isolated from bacterial cultures grown under different light intensity. It was found that the Fourier spectrum of low-frequency coherent oscillations in the Q_y band of BChl *c* oligomers depends on the light intensity used for the growth of bacteria. It turned out that the number of low-frequency vibrational modes of chlorosomes increases as the illumination under which they were cultivated decreases. Also, the frequency range within which these modes are observed expands, and the frequencies of most modes change. Theoretical modeling of the obtained data and analysis of the literature led to the conclusion that the structural basis of *Cfx. aurantiacus* chlorosomes are short linear chains of BChl *c* combined into more complex structures. An increase in the length of these chains in chlorosomes grown under weaker light leads to the observed changes in the spectrum of vibrations of BChl *c* oligomers. This increase is an effective mechanism for the adaptation of bacteria to changing external conditions.

Keywords: photosynthesis, green bacteria, chlorosome, coherent spectroscopy