

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТАХ С ПОМОЩЬЮ ЭВОЛЮЦИОННОГО АЛГОРИТМА ОПТИМИЗАЦИИ

© 2024 г. В. А. Курков^{1,2}, Д. Д. Чесалин¹, А. П. Разживин³,
У. А. Шкирина^{1,4}, Р. Ю. Пищальников^{1*}

¹ Институт общей физики им. А.Н. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия,

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³ Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023;

после доработки 03.04.2024;

принята в печать 22.04.2024

Моделирование оптического отклика фотосинтетических пигментов — неотъемлемая часть исследования фундаментальных физических процессов взаимодействия многоатомных молекул с внешним электромагнитным полем. В отличие от *ab initio* методов расчета основного и возбужденного состояний молекулы, применение полуклассических квантовых теорий позволяет не учитывать полный набор конфигураций электронов и атомов, а использовать характеристические функции, такие как спектральная плотность, для вычисления спектров поглощения. Основным недостатком такого подхода — постоянное сопоставление вычисленных и экспериментальных спектров и, как следствие, необходимость обосновывать единственность полученных параметров исследуемой системы и оценивать их статистическую значимость. Чтобы улучшить качество расчета оптического отклика, в работе использован эвристический эволюционный алгоритм оптимизации, который минимизирует разницу между измеренными и теоретическими спектрами, определяя наиболее подходящий набор модельных параметров. Показано, что при использовании в качестве примера спектров фотосинтетических пигментов, измеренных в разных растворителях, оптимизация моделирования позволила получить хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных и однозначно определить коэффициенты электрон-фононного взаимодействия для электронных возбужденных состояний хлорофилла, лютеина и β -каротина

Ключевые слова: хлорофилл *a*, лютеин, β -каротин, спектральная плотность, теория многомодовых броуновских осцилляторов, алгоритмы оптимизации, дифференциальная эволюция.

DOI: 10.31857/S0207401X24120041

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ и интерпретация данных оптической спектроскопии как мономерных фотосинтетических пигментов в растворителях, так и пигмент-белковых комплексов (ПБК) играет ключевую роль в исследованиях первичных процессов фотосинтеза [1–3]. Пигментбелковые комплексы растений, бактерий и сине-зеленых водорослей демонстрируют большое разнообразие оптических свойств и способов упаковки пигментов в белковом матриксе [4, 5]. Хлорофиллы (Хл), бактериохлорофиллы и каротиноиды являются основ-

ными пигментами, обеспечивающими оптическую активность ПБК фотосинтезирующих организмов в видимом спектральном диапазоне [6]. Особенности химической структуры фотосинтетических пигментов позволяют эффективно поглощать внешнее электромагнитное излучение, преобразуя его в энергию электронных возбуждений [7]. Взаимодействие пигментов внутри ПБК приводит к образованию квазичастиц — экситонов, обладающих разной степенью делокализации в комплексах, что приводит к изменению оптических свойств ПБК по сравнению с мономер-

ными пигментами [8–10]. В конечном счете разнообразие светособирающих комплексов и их взаимное расположение в мембранах фотосинтезирующих организмов обеспечивают эффективный перенос поглощенной энергии в специализированные белковые структуры – реакционные центры, в которых происходят химические процессы разделения зарядов [11, 12].

Теоретический анализ оптических свойств ПБК невозможен без знания основных квантовых характеристик пигментов, входящих в его состав, таких как энергия электронных возбужденных состояний и их время жизни, а также величина и направление дипольных моментов перехода из одного состояния в другое [13]. Эти характеристики определяют профиль спектров поглощения пигмента и его потенциальную способность обмениваться энергией с другими пигментами, входящими в состав ПБК. Использование современных *ab initio* квантовых расчетов [14–16] для моделирования электронных и колебательных возбужденных состояний органических пигментов позволяет с высокой точностью оценивать оптические свойства мономерных молекул, однако подобные расчеты для систем взаимодействующих пигментов становятся очень энергоемкими и продолжительными по времени.

Для ускорения расчетов альтернативой *ab initio* вычислениям можно рассматривать моделирование оптического отклика с помощью полуклассической квантовой теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом [17]. В основе этой теории лежит концепция функции спектральной плотности, которая несет информацию об эффективных колебательных модах, характеризующих исследуемое электронное возбуждение молекулы. Каждая колебательная мода определяется тремя величинами: частотой, коэффициентом затухания и интенсивностью взаимодействия с электронным возбуждением (фактор Хуана–Риса) [18]. В силу феноменологичности такого подхода для оценки параметров исследуемой системы необходимо сопоставление измеренных и вычисленных спектров. Процесс подгонки спектров связан с перебором фактически бесконечного количества возможных значений параметров и сравнения полученных результатов моделирования с экспериментальными данными для каждого набора потенциальных “идеальных” параметров системы.

Как показывают результаты исследований, задача моделирования оптических свойств фотосинтетических пигментов может быть решена с помощью эволюционных алгоритмов, эвристическая природа которых позволяет настраивать оптимальный режим работы, не вдаваясь в нюансы и подробности конкретной задачи. Дифференциальная эволюция (ДЭ) является одним из наиболее широко применяемых оптимизационных методов [19, 20]. В основе алгоритма лежит способ выбора мутантного вектора оптимизируемых параметров; чтобы его получить, алгоритм добавляет масштабированную разность двух случайных векторов к третьему, случайно выбранному вектору популяции [21].

На примере моделирования спектров поглощения лютеина, β -каротина и Хл *a*, снятых при комнатной температуре в различных растворителях (рис. 1), было показано, что одновременное применение полуклассической квантовой теории и метода дифференциальной эволюции позволяет определить статистически значимые параметры спектральной плотности для каждой комбинации “пигмент–растворитель” [22]. Более того, использование оптимизационного алгоритма, в отличие от обычного расчета спектров, позволяет задавать начальную спектральную плотность с эквидистантным набором колебательных частот с фиксированными значениями факторов Хуана–Риса, которые в процессе подгонки экспериментальных спектров становятся либо значимыми, либо пренебрежимо малыми. В результате полученная спектральная плотность может рассматриваться как характеристическая функция, описывающая степень электрон-фононного взаимодействия для каждой вибронной моды с электронным переходом.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Оптимизационный алгоритм дифференциальной эволюции

Для моделирования спектров поглощения был взят за основу классический вариант алгоритма дифференциальной эволюции, предназначенного для нахождения глобального минимума функций от многих переменных. Его преимуществом является то, что минимизируемая функция может быть нелинейной, недифференцируемой и мультимодальной. При корректно заданной физической модели большое количество свободных па-

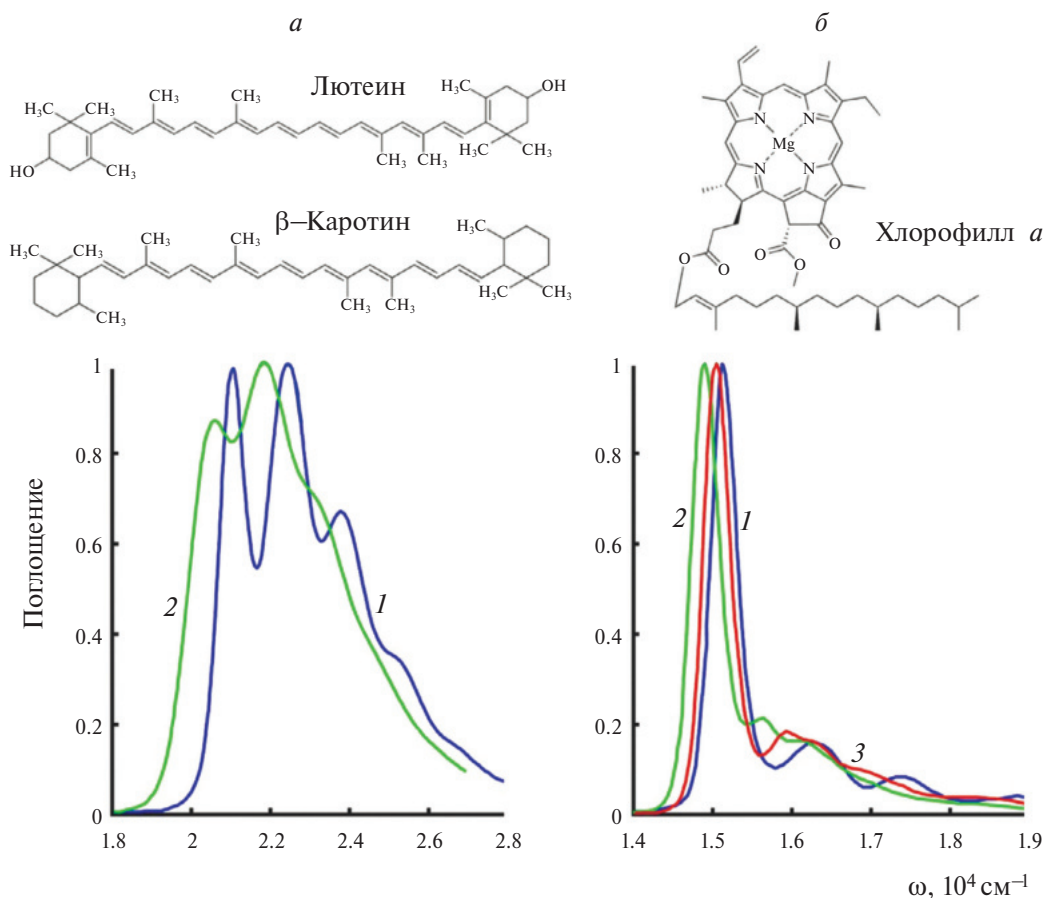


Рис. 1. Химическая структура и спектры поглощения исследуемых фотосинтетических пигментов, измеренные при комнатной температуре: *a* – лютеин (1) и β -каротин (2) в THF и *б* – Хл *a* в диэтиловом эфире (1), пиридине (2) и THF (3).

раметров может увеличить только время работы алгоритма, при этом оставив приемлемой итоговую точность. Для работы алгоритма перед запуском необходимо задать целевую функцию, свободные параметры и их диапазон поиска [18, 23]. Если $\sigma^{exp}(\omega_m)$ – экспериментальный спектр, $\sigma(\omega_m, x_i)$ – теоретически рассчитанный спектр, x_i – набор параметров квантовой модели для оптимизации, а ω_m – диапазон частот измеренного спектра, то целевая минимизируемая функция будет

$$\chi^2(x_i) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M [\sigma^{exp}(\omega_m) - \sigma(\omega_m, x_i)]^2. \quad (1)$$

На начальном этапе инициализации внутри n -мерного пространства, где n – число свободных параметров, создается множество векторов, для каждого из которых вычисляется значение целевой функции. В следующее поколение берется наилучший вектор, при котором значение функции наименьшее; далее путем мутации и

скрещивания создается новое поколение векторов, значения при которых будут сравниваться с наилучшим вектором из предыдущего, после чего снова будет выбран лучший вектор на данный момент. Цикл из последовательных процедур мутации, скрещивания и отбора будет действовать до остановки вычислений. Окончание работы программы может быть изначально задано числом поколений или достижением необходимого значения целевой функции.

2.2. Теория многомодовых броуновских осцилляторов

Для расчета профиля спектров поглощения использовалась полуклассическая теория многомодовых броуновских осцилляторов. В рамках данной теории обычно рассматривается система двух электронных уровней (основной и возбужденный), каждый из которых взаимодействует с множеством колебательных состояний молекулярного остова и ближайшего белкового окруже-

ния или растворителя, которое в свою очередь также моделируется набором затухающих осцилляторов [17]. Внешнее воздействие электрического поля рассматривается как возмущающий фактор системы электронных уровней в виде гауссова пакета $E(\mathbf{r}, t)$ и не квантуется. Если поляризацию среды раскладывать по степеням возмущения как

$$P(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{r}, t)^{(1)} + P(\mathbf{r}, t)^{(2)} + P(\mathbf{r}, t)^{(3)} + \dots, \quad (2)$$

то выражение, соответствующее поляризации первого порядка, записывается в виде

$$P(\mathbf{r}, t)^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt_1 E(\mathbf{r}, t - t_1) S^{(1)}(t_1), \quad (3)$$

где $S^{(1)}(t_1)$ – функция оптического отклика системы электронных уровней. Зная функцию оптического отклика, можно рассчитать спектр поглощения $\sigma(\omega)$, соответствующий переходу системы из основного в возбужденное состояние по формуле

$$\sigma(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt S^{(1)}(t) e^{i\omega t} \quad (4)$$

Методы расчета $S^{(1)}(t_1)$ описаны во многих публикациях [1, 2, 17]. В общем случае формула (4), пригодная для численного моделирования, выражается через корреляционную функцию $g(t)$ дипольного момента перехода из основного в возбужденное состояние:

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1 - \cos \omega t}{\omega^2} \coth(\beta \hbar \omega / 2) C''(\omega) - \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\sin(\omega t) - \omega t}{\omega^2} C''(\omega), \quad (5)$$

которая зависит от температуры ($1/\beta = kT$) и от спектральной плотности $C''(\omega)$ электронного перехода.

Выражение для спектральной плотности может быть получено методом континуального интегрирования [15] и выглядит следующим образом:

$$C''(\omega) = \sum_j \frac{2S_j \omega_j^3 \omega \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}, \quad (6)$$

где $\{\omega_j, S_j, \gamma_j\}$ – набор параметров, характеризующих колебательные моды пигмента, в котором ω_j – частота j -й моды, S_j – фактор Хуана–Риса j -й моды, γ_j – коэффициент затухания для j -й моды.

Для получения максимально реалистичного профиля спектров поглощения необходимо также учитывать эффект неоднородного уширения, который моделируется путем добавления в выражение для $\sigma(\omega)$ экспоненциального фактора $e^{(-1/2)(\Delta t)^2}$, где $\Delta = FWHM / 2\sqrt{2} \cdot \ln 2$; параметр $FWHM$ определяет ширину на полувысоте гауссова распределения разброса значений Ω_{eg} . Таким образом, выражение для расчета спектров поглощения имеет вид [24]

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt \exp\{i(\omega - \Omega_{eg})t\} \exp\{-g(t)\} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\Delta t)^2\right\}. \quad (7)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В видимой области спектры поглощения каротиноидов связаны с электронным переходом, в то время как переход запрещен правилами симметрии [25]. Хлорофилл *a* оптически активен как в высокочастотной (полоса Core), так и в низкочастотной областях видимого диапазона. В представленной работе рассматривались полосы низкочастотного электронного перехода Хл. Для проведения оптимизации моделирования использовались спектры поглощения лютеина и β -каротина в тетрагидрофуране (ТНФ) и Хл *a* в диэтиловом эфире, пиридине и ТНФ, измеренные при комнатной температуре. Начальные значения частот колебательных мод в функции спектральной плотности (рис. 2) были установлены в интервале от 500 до 3020 см^{-1} с равномерным шагом 120 см^{-1} . Таким образом, общее число свободных параметров равно $D = 27$: из них 22 – интенсивности электрон-фононного взаимодействия для каждой моды, характеризующиеся величиной фактора Хуана–Риса; энергия электронного перехода между основным и возбужденным состояниями системы; ширина на полувысоте неоднородного уширения $FWHM_{\Omega}$ и три параметра низкоэнергетической вибронной моды – $\{\omega_{low}, S_{low}, \gamma_{low}\}$. Настройки параметров алгоритма аналогичны настройкам, которые использовались при вычислении линейного оптического отклика [18, 23] для системы, в которой спектральная плотность рассчитывалась с фиксированным набором значимых колебательных мод. Используемая стратегия оптимизации – DE/best/1/bin с весовым коэффициентом $F = 0.55$ и вероятностью скрещивания $Cr = 0.9$. Общее число поколений фиксировано для каждого за-

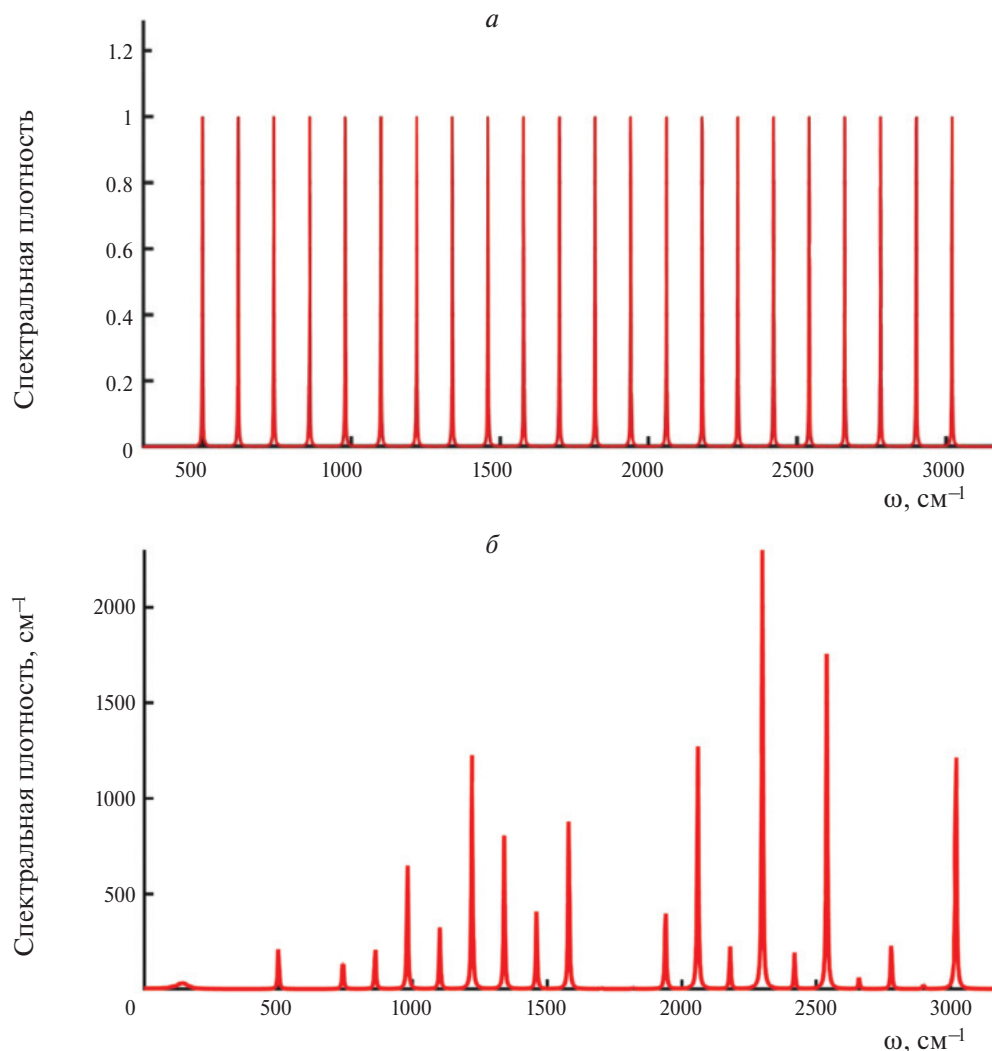


Рис. 2. Вид функции обобщенной спектральной плотности перед началом моделирования спектра (а) и после (б). Вначале вибронные частоты равномерно распределены в диапазоне от 500 до 3020 cm^{-1} , коэффициент затухания одинаков для каждой моды и фиксирован, факторы Хуана–Риса являются свободными параметрами (данный факт отображается одинаковыми интенсивностями для каждой моды). После окончания оптимизации значения факторов Хуана–Риса определены и соответствуют теоретическому спектру, максимально совпадающему с экспериментальным.

пуска программы $P = 300$. Количество вызовов расчетной функции за один запуск программы оптимизации определяется числом свободных параметров D и равно $K = 10PD$. Результаты моделирования спектров для всех пар “пигмент–растворитель” представлены на рис. 3 и 4. Параметры квантовых моделей для каждого спектра приведены в табл. 1, а рассчитанные характеристики соответствуют наименьшему значению функции $\chi^2(x_i)$, полученному после 10 запусков алгоритма ДЭ.

Как видно из представленных результатов, для Хл *a* и каротиноидов значения χ^2 оказались одного порядка, что свидетельствует об универсальности используемого метода для различных

типов пигментов. Принимая во внимание тот факт, что спектры лежат в разных энергетических диапазонах (каротиноиды – от 19 000 до 26 000 cm^{-1} , Хл *a* – от 14 000 до 17 000 cm^{-1}), можно утверждать, что алгоритм оптимизации стабильно сходится для электронных переходов, у которых значения Ω_{eg} лежат в видимом диапазоне. Аналогичный вывод об универсальности можно сделать и для используемых растворителей: диэтиловый эфир и ТНФ являются неполярными, в то время как пиридин – полярным. На всех графиках функция невязки после 300 поколений асимптотически приближается к пределу, который определяется качеством измеренных спектров.

Таблица 1. Параметры полуклассической квантовой теории, на основе которых рассчитываются спектры поглощения β -каротина и лютеина в THF и Хл а в пиридине, диэтиловом эфире и THF, полученные в процессе работы оптимизационного алгоритма

Свободные параметры		Значения параметров				
		β -каротин–THF	Лютеин–THF	Хл а–THF	Хл а – пиридин	Хл а – диэтиловый эфир
1	Ω_{eg}	22463.75	23175.85	15836.04	15518.32	15763.26
2	FWHM_{Ω}	1307.67	793.40	50.15	357.86	279.14
3	ω_{low}	175.87	82.94	163.13	295.85	252.96
4	S_{low}	0.025	0.24	0.49	0.16	0.22
5	γ_{low}	63.42	287.75	182.48	37.20	211.24
6	S_{500}	0.00057	0.00012	0.059	0.0061	0.051
7	S_{620}	0.00031	0.00088	0.00029	0.053	0.0014
8	S_{740}	0.00050	0.0018	0.023	0.12	0.025
9	S_{860}	0.00022	0.21	0.050	0.018	0.11
10	S_{980}	0.00072	0.027	0.032	0.022	0.035
11	S_{1100}	0.048	0.21	0.054	0.052	0.014
12	S_{1220}	0.30	0.27	0.050	0.028	0.057
13	S_{1340}	0.52	0.0060	0.037	0.057	0.054
14	S_{1460}	0.045	0.0042	0.031	0.00073	0.0092
15	S_{1580}	0.13	0.49	0.018	0.047	0.012
16	S_{1700}	0.014	0.13	0.0044	0.010	0.053
17	S_{1820}	0.00078	1.18e–005	0.0070	0.0095	0.00019
18	S_{1940}	0.14	0.015	0.0078	0.015	0.0030
19	S_{2060}	0.032	0.0024	0.016	0.011	0.043
20	S_{2180}	0.0017	1.07e–006	0.033	0.0017	0.0017
21	S_{2300}	0.0017	0.0023	0.0039	0.012	0.0040
22	S_{2420}	3.50e–005	0.029	0.032	0.00096	0.00065
23	S_{2540}	3.23e–005	0.0059	0.0043	0.00054	0.023
24	S_{2660}	1.33e–005	0.0033	0.0084	0.0057	6.77e–006
25	S_{2780}	7.38e–006	3.29e–005	0.00097	0.00013	0.00098
26	S_{2900}	0.021	6.76e–005	5.71e–005	8.47e–006	0.0041
27	S_{3020}	0.051	0.076	0.016	0.012	0.017

Начальная спектральная плотность для каждого запуска оптимизации была одинаковой (рис. 2а). Конечным результатом оптимизации являются 27 параметров квантовой модели, усредненные после 10 запусков программы, на основе которых вычисляется результирующая спектральная плотность (рис. 2б). Спектральные плотности для лютеина и β -каротина, а также для Хл а в диэтиловом эфире, пиридине и THF после каждого запуска ДЭ, представлены на рис. 5 и 6. Стрелки указывают на те области частот, в которых наблюдаются максимальные отличия у пигментов в разных растворителях.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование линейного оптического отклика с помощью дифференциальной эволюции уже успешно применялось нами для анализа спектров поглощения астаксантина [18] в полярных и неполярных растворителях. В данной работе была использована спектральная плотность, для которой количество вибронных мод было фиксировано и равнялось восьми. Известно, что молекулы типа каротиноидов характеризуются четырьмя основными модами: колебания двойных и одинарных связей углерода, а также метильных групп и водорода. Учитывая два обертона и еще одну частоту, соответствующую сумме двойных и

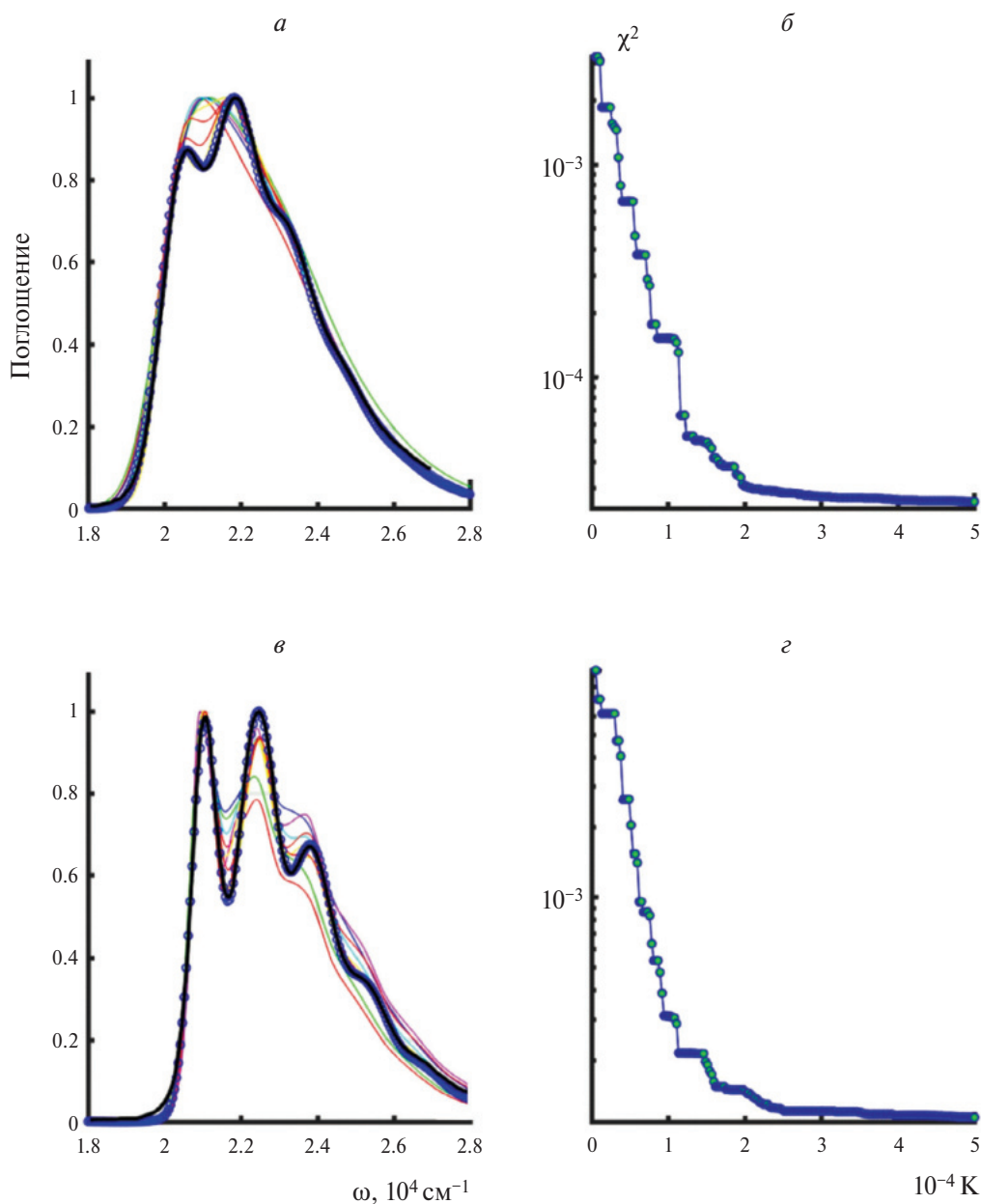


Рис. 3. Результат моделирования спектров поглощения лютеина (*a*) и β -каротина (*б*) в ТНФ. Тонкими линиями обозначены промежуточные результаты расчетов для первых семи поколений работы алгоритма ДЭ. Динамика минимизируемой функции невязки экспериментальных и теоретических спектров в зависимости от количества вызовов функции расчета спектров для лютеина и β -каротина показана на рис. 3б и г.

одинарных связей, было получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Однако в настоящей работе мы используем более общий подход для спектральной плотности, не ограничиваясь конечным набором мод на определенных частотах, а задавая “гребенку” вибронных мод с фиксированным шагом в широком диапазоне (рис. 2). С одной стороны, такие расчеты становятся гораздо более длительными из-за

большого числа свободных параметров; с другой стороны, при правильной реализации алгоритма общая точность может возрасти. Например, в ранее опубликованном исследовании [26] имеется большое расхождение в высокоэнергетической области, поскольку учитывались только две вибронные моды каротиноидов без обертонов.

Стоит отметить, что концепция обобщенной спектральной плотности может быть реализована

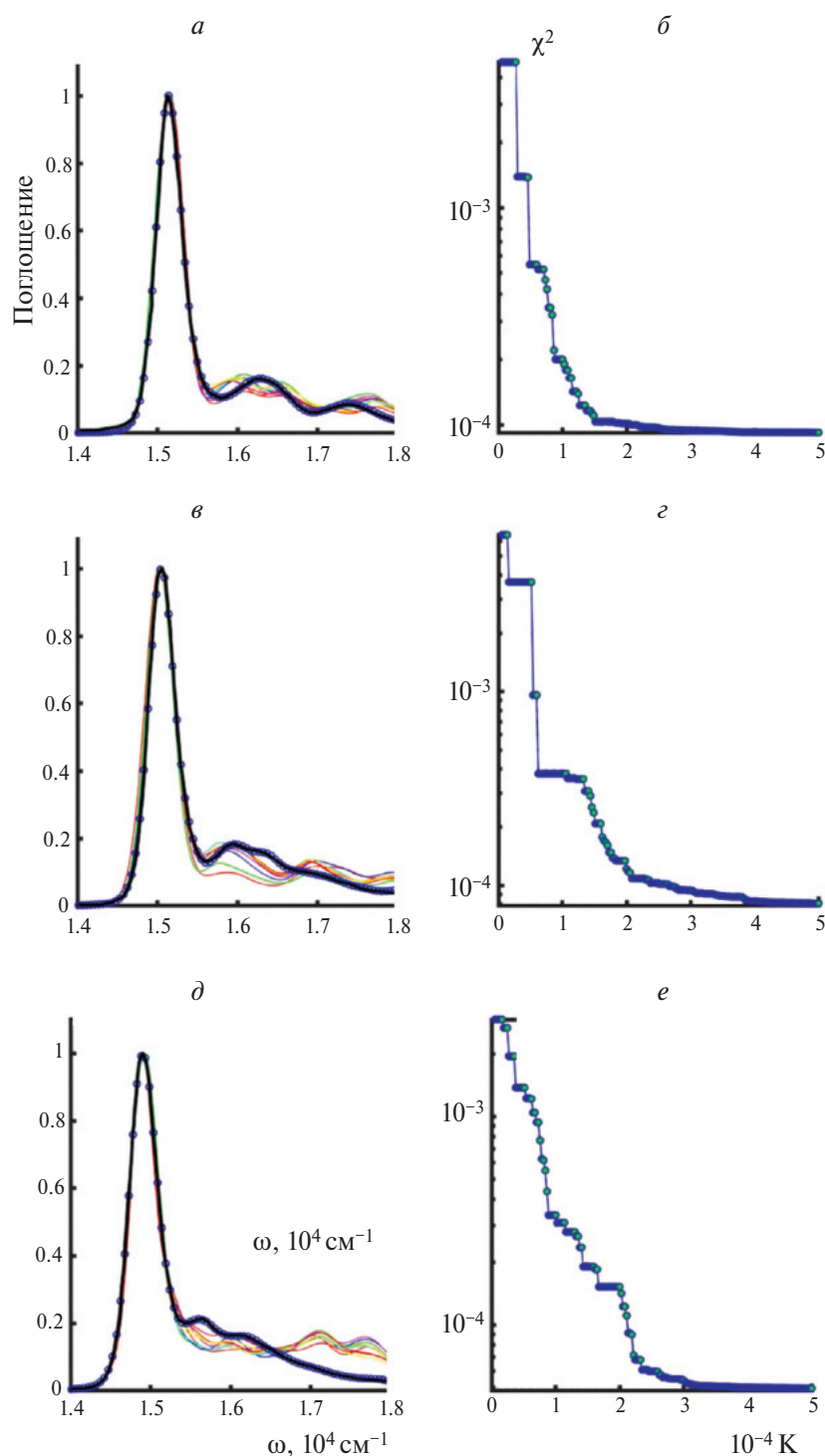


Рис. 4. Результат моделирования спектров поглощения Хл *a* в диэтиловом эфире (*a*), пиридине (*б*) и в ТНФ (*д*). Тонкими линиями обозначены промежуточные результаты расчетов для первых семи поколений работы ДЭ. Динамика минимизируемой функции невязки экспериментальных и теоретических спектров в зависимости от количества вызовов функции расчета спектров Хл *a* в каждом растворителе показана на рис. 4*б*, *г* и *е* соответственно.

только с помощью эффективного и стабильного оптимизационного алгоритма, поскольку аналитически или “вручную” решить такого типа задачу невозможно. Если провести подобное моделиро-

вание спектров каротиноидов, измеренных в разных растворителях, и создать базу данных, включающую спектры, химические формулы и параметры полуклассической квантовой теории в виде

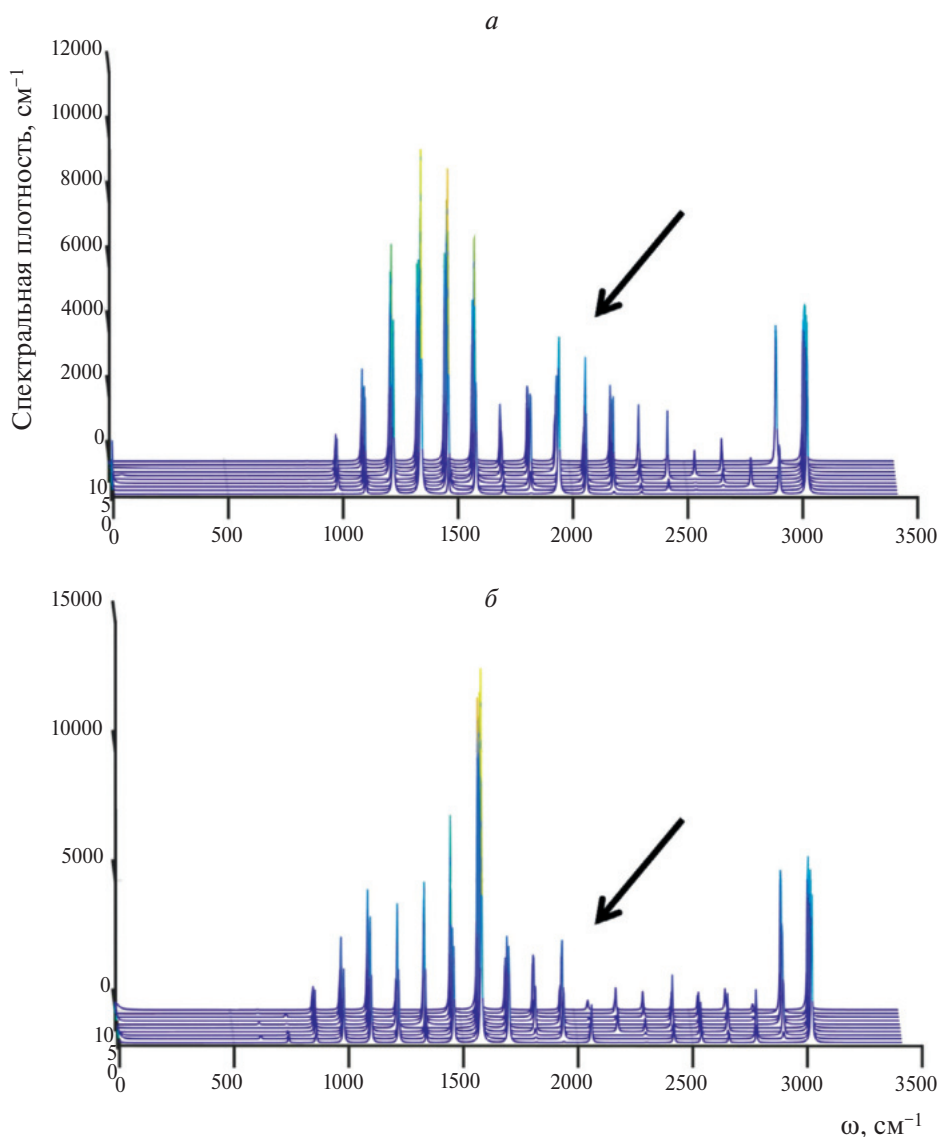


Рис. 5. Спектральные плотности для лютеина (а) и β -каротина (б) в THF, полученные после 10 запусков алгоритма оптимизационного алгоритма. Во всех случаях величина невязки не превышала 10^{-4} . Стрелки указывают на частотный диапазон, в котором наблюдаются наибольшие отличия.

обобщенной спектральной плотности, то на основе полученных и систематизированных данных можно будет выявлять специфические закономерности и классифицировать тип непосредственного окружения в зависимости от его влияния на изучаемые пигменты. Следует подчеркнуть, что точность результатов сильно зависит от шага между пиками в “гребенке” (в данной работе он был постоянным и равнялся 120 cm^{-1}). Это значение нуждается в тонкой оптимизации, поскольку при слишком большом шаге многие пики могут быть пропущены, а при слишком маленьком — неотличимы друг от друга. На основе имеющих гребенчатых пиков можно рассчитать

окончательный спектр поглощения. Очевидно, что идея обобщенной спектральной плотности нуждается в дальнейшем детальном анализе и проработке.

Несмотря на одинаковые начальные условия спектральной плотности для всех комбинаций молекул и растворителей, на выходе работы программы были получены разные результаты, по которым можно однозначно классифицировать каждую пару “пигмент–растворитель”. Это подтверждается незначительным разбросом данных, полученным для каждой пары, а также низким значением невязки, показывающим хорошее

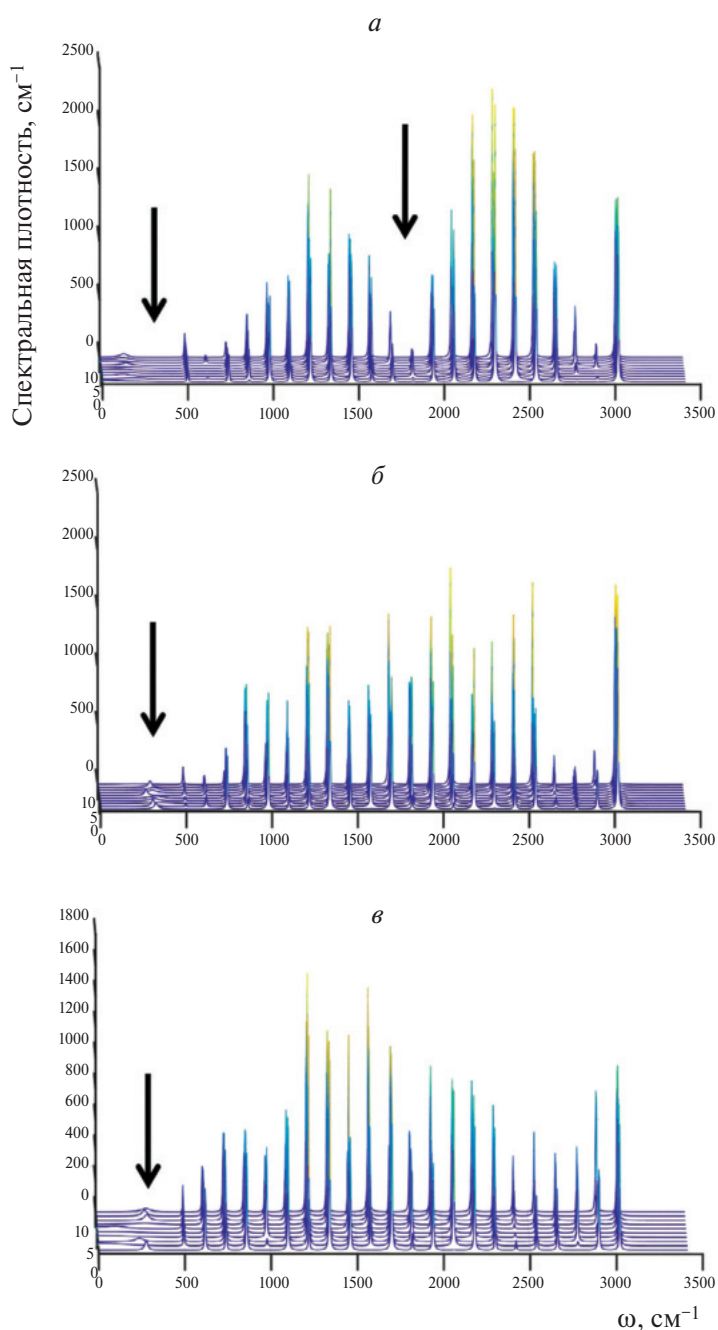


Рис. 6. Спектральные плотности для Хл *a* в диэтиловом эфире (*a*), пиридине (*б*) и ТНФ (*в*), полученные после 10 запусков оптимизационного алгоритма. Во всех случаях величина невязки не превышала 10^{-4} . Стрелки указывают на частотный диапазон, в котором наблюдаются наибольшие отличия.

соответствие экспериментальных и расчетных данных.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере Хл *a* в трех растворителях (диэтиловый эфир, пиридин и ТНФ), а также лютеина и β -каротина в ТНФ показано, что использование функции спектральной плотности специального

вида (в виде “гребенки” с эквидистантным распределением вибронных мод в диапазоне от 500 до 3020 см^{-1}) в качестве начального условия для многопараметрической оптимизации позволило с большой точностью смоделировать экспериментальные данные и при этом получить статистически различимые значения полученной спектральной плотности. Для всех пар “пигмент–

растворитель” были однозначно определены интенсивности электрон-фононного взаимодействия, определяемые факторами Хуана–Риса.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, (грант № 22-21-00905; <https://rscf.ru/en/project/22-21-00905/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jang S.J., Mennucci B.* // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. № 035003. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.035003>
2. *Mirkovic T., Ostroumov E.E., Anna J.M. et al.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 2. P. 249. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>
3. *Горохов В.В., Нокс П.П., Корватовский Б.Н. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 6. С. 63. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060055>
4. *Blankenship R. E.* *Molecular Mechanisms of Photosynthesis.* 2nd ed., Oxford: Wiley-Blackwell, 2014.
5. *Renger T., Madjet M.E.A., Busch M.S.A. et al.* // *Photosynth. Res.* 2013. V. 116. P. 367. <https://doi.org/10.1007/s11120-013-9893-3>
6. *Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Айбуш А.В. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 6. С. 77. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060031>
7. *Renger T.* // *J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 125. № 4. P. 6406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01479>
8. *Novoderezhkin V. I., Romero E., Dekker J.P. et al.* // *ChemPhysChem.* 2011. V. 12. № 3. P. 681. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000830>
9. *Bruggemann B., Sznee K., Novoderezhkin V. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 35. P. 13536. <https://doi.org/10.1021/jp0401473>
10. *Brixner T., Hildner R., Kohler J. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 16. P. 1700236. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700236>
11. *Croce R., van Amerongen H.* // *Nat. Chem. Biol.* 2014. V. 10. P. 492. <https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
12. *Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Надточенко В.А. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 6. С. 88. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23060043>
13. *Nelson T.R., White A.J., Bjorgaard J.A. et al.* // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 4. P. 2215. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>
14. *Cremer D., Pople J.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 6. P. 1354. <https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
15. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 2. P. 724. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>
16. *Хренова М.Г., Поляков И.В., Немухин А.В.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 65. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060061>
17. *Mukamel S.* *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy.* New York, Oxford: Oxford University Press, 1995.
18. *Chesalin D.D., Kulikov E.A., Yaroshevich I.A. et al.* // *Swarm Evol. Comput.* 2022. V. 75. № 101210. <https://doi.org/10.1016/j.swevo.2022.101210>
19. *Storn R.* // *IEEE Trans. Evol. Comput.* 1999. V. 3. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1109/4235.752918>
20. *Storn R., Price K.* // *J. Global Optim.* 1997. V. 11. P. 341. <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>
21. *Opара K.R., Arabas J.* // *Swarm Evol. Comput.* 2019. V. 44. P. 546. <https://doi.org/10.1016/j.swevo.2018.06.010>
22. *Гудков С.В., Саримов П.М., Асташев М.Е. и др.* // *УФН.* 2024. Т. 194 С. 208. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.09.039577>
23. *Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Zlenko D.V. et al.* // *Photosynth. Res.* 2023. V. 156. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1007/s11120-022-00955-2>
24. *Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Slastnikova T.A. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 46. P. 25707. <https://doi.org/10.1039/c9cp04508b>
25. *Balevičius V., Abramavicius D., Polívka T.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 17. P. 3347. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01455>
26. *Uragami C., Saito K., Yoshizawa M., Molnar P. et al.* // *Arch. Biochem. Biophys.* 2018. V. 650. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.04.021>

A GENERALIZED METHOD FOR THE ESTIMATION OF THE INTENSITY OF ELECTRON-PHONON INTERACTION IN PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS USING THE EVOLUTIONARY OPTIMIZATION ALGORITHM

V. A. Kurkov^{1,2}, D. D. Chesalin¹, A. P. Razjivin³, U. A. Shkirina^{1,4}, R. Y. Pishchalnikov^{1*}

¹Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

³Belozersky Research Institute of Physico-Chemical Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁴Department of Mechanics and Mathematics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*E-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru

Modeling of the optical response of photosynthetic pigments is an essential part of the study of fundamental physical processes of interaction of multi-atomic molecules with an external electromagnetic field. The use of semiclassical quantum theories in this case is more preferable than the use of *ab initio* methods for calculating the ground and excited states of a molecule, since semiclassical theories allow us to use characteristic functions, such as spectral density, to calculate absorption spectra rather than to take into account the full set of electron and atom configurations. The main disadvantage of this approach is the necessity of constant comparison of the calculated and experimental spectra and, as a consequence, the need to justify the uniqueness of the obtained parameters of the system under study and to evaluate their statistical significance. One of the possible options to significantly improve the quality of the optical response calculation is the use of a heuristic evolutionary optimization algorithm that minimizes the difference between the measured and theoretical spectra by determining the most appropriate set of model parameters. Using the spectra of photosynthetic pigments measured in different solvents as an example, we have shown that the modeling optimization not only allows us to obtain a good agreement between the calculated and experimental data, but also to unambiguously determine such parameters of the theory as the electron-phonon interaction coefficients for the electronic excited states of chlorophyll, lutein and β -carotene.

Keywords: chlorophyll *a*, lutein, β -carotene, spectral density, multimode Brownian oscillator theory, evolutionary optimization algorithms, differential evolution.

REFERENCES

- Jang S. J., and Mennucci B. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 035003 (2018).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.035003>
- Mirkovic T., Ostroumov E. E., Anna J. M. et al. *Chem. Rev.* **117**, 249 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>
- Gorokhov V.V., Knox P.P., Korvatovsky B.N. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 571 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312303020X>
- Blankenship R.E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, 2nd ed., Wiley-Blackwell, Oxford, (2014).
- Renger T., Madjet M.E.A., Busch M.S.A. et al. *Photosynth. Res.* **116**, 367 (2013).
<https://doi.org/10.1007/s11120-013-9893-3>
- Cherepanov D.A., Milanovsky G.E., Aybush A.V. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 584 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030181>
- Renger T.J. *Phys. Chem. B* **125**, 6406 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01479>
- Novoderezhkin V.I., Romero E., Dekker J.P. et al. *ChemPhysChem* **12**, 681 (2011).
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000830>
- Bruggemann B., Sznee K., Novoderezhkin V. et al. *J. Phys. Chem. B* **108**, 13536 (2004).
<https://doi.org/10.1021/jp0401473>
- Brixner T., Hildner R., Kohler J. et al. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700236 (2017).
<https://doi.org/10.1002/aenm.201700236>
- Croce R., and van Amerongen H. *Nature Chemical Biology* **10**, 492 (2014).
<https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
- Cherepanov D.A., Milanovsky G.E., Nadtochenko V.A. et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 594 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030193>
- Nelson T.R., White A.J., Bjorggaard J.A. et al. *Chem. Rev.* **120**, 2215 (2020).
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>
- Cremer D., Pople J.A.J. *Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975).
<https://doi.org/10.1021/ja00839a011>
- Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.J. *Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
- Khrenova M.G., Polyakov I.V., Nemukhin A.V. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 455 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030174>
- Mukamel S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, (1995).
- Chesalin D.D., Kulikov E.A., Yaroshevich I.A. et al. *Swarm Evol. Comput.* **75**, 101210 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2022.101210>
- Storn R. *IEEE Trans. Evol. Comput.* **3**, 22 (1999).
<https://doi.org/10.1109/4235.752918>

20. Storn R., Price K. J. *Glob. Opt.* **11**, 341 (1997).
<https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>
21. Opara K.R., Arabas J. *Swarm Evol. Comput.* **44**, 546 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.swevo.2018.06.010>
22. Gudkov S.V., Sarimov R.M., Astashev M.E. et al. *Phys. Usp.* **67**, 194 (2024).
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2023.09.039577>
23. Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Zlenko D.V. et al. *Photosynth. Res.* **156**, 3 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s11120-022-00955-2>
24. Pishchalnikov R.Y., Yaroshevich I.A., Slastnikova T.A. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 25707 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c9cp04508b>
25. Balevičius V., Abramavicius D., Polívka T. J. *Phys. Chem. Lett.* **7**, 3347 (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01455>
26. Uragami C., Saito K., Yoshizawa M., Molnar P. et al. *Arch. Biochem. Biophys.* **650**, 49 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2018.04.021>