КОМПЬЮТЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ 2026 Т. 18 № 5 С. 1287–1307
DOI: 10.20537/2076-7633-2026-18-5-1287-1307

Ки&М

АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ЖИВЫХ СИСТЕМ

УДК: 577.355.3

Регуляция оксигенного фотосинтеза in silico. 1. pH-зависимый контроль электронного транспорта

А. В. Вершубский, В. И. Приклонский, А. Н. Тихонов[a]

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
Россия, 119992, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

E-mail: [a] an_tikhonov@mail.ru

Получено 01.07.2026, после доработки — 23.07.2026.
Принято к публикации 26.08.2026.

Математическое моделирование — основа для анализа регуляции фотосинтетического переноса электронов в хлоропластах. В данной статье дан краткий обзор наших компьютерных моделей оксигенного фотосинтеза в контексте pH-зависимой регуляции электронного транспорта в хлоропластах высших растений. Проанализированы альтернативные пути переноса электронов, *транс*тилакоидный транспорт протонов и синтез ATP. Рассматриваются механизмы pH-зависимого контроля нециклического переноса электронов и активации цикла Кальвина–Бенсона (ЦКБ). Моделирование процессов электронного и протонного транспорта в фотосинтетических системах оксигенного типа, описываемое в настоящей работе, адекватно отражает кинетику редокс-превращений P_{700}, пластохинона, пластоцианина, ферредоксина и других электронных переносчиков, а также фотоиндуцированные изменения pH в люмене и в строме. Проанализирован вклад альтернативных путей электронного транспорта на процессы электронного и протонного транспорта. Получены кинетические кривые, иллюстрирующие процессы фотосинтетическогов контроля в адаптированных к темноте интактных хлоропластах (при низкой начальной активности ЦКБ).

Ключевые слова: хлоропласты, электронный и протонный транспорт, математическое моделирование

Работа выполнена при финансовой поддержке физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (тема: «Физические основы строения, функционирования и регуляции биологических систем», Госрегистрация № 012004 085 35).

© 2026 Алексей Валентинович Вершубский, Владимир Иванович Приклонский, Александр Николаевич Тихонов
Статья доступна по лицензии Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Unported License.
Чтобы получить текст лицензии, посетите веб-сайт http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/
или отправьте письмо в Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

COMPUTER RESEARCH AND MODELING
2026 VOL. 18 NO. 5 P. 1287–1307
DOI: 10.20537/2076-7633-2026-18-5-1287-1307

Ки&М

ANALYSIS AND MODELING OF COMPLEX LIVING SYSTEMS

UDC: 577.355.3

Oxygenic photosynthesis regulation in silico. 1. pH-dependent control of electron transport

A. V. Vershubskii, V. I. Priklonskii, A. N. Tikhonov[a]

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics,
1/2 Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia

E-mail: [a] an_tikhonov@mail.ru

Received 01.07.2026, after completion — 23.07.2026.
Accepted for publication 26.08.2026.

Mathematical modeling is the basis for analyzing the regulation of photosynthetic electron transport in chloroplasts. This article provides a brief overview of our models of oxygenic photosynthesis in the context of the pH-dependent regulation of electron transport in chloroplasts. Alternative electron transport routes, transthylakoid proton transport, and ATP synthesis are analyzed. The models consider the mechanisms of pH-dependent control of electron transfer and activation of the Calvin – Benson cycle. Kinetic curves illustrating the processes of photosynthesis control in chloroplasts adapted to darkness (low initial Calvin – Benson cycle activity) have been obtained. The mathematical modeling of electron and proton transport processes in oxygenic photosynthetic systems performed in this work has made it possible to adequately describe the kinetics of redox transformations of P_{700}, plastoquinone, plastocyanin, ferredoxin, and other electron carriers, as well as photoinduced pH changes in the lumen and stroma, and to analyze the contribution of alternative electron transport routes to electron and proton transport processes.

Keywords: chloroplasts, electron and proton transport, mathematical modeling

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2026, vol. 18, no. 5, pp. 1287–1307 (Russian).

The work was supported by Department of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University (project: “Physical foundations of the structure, functioning and regulation of biological systems”, Reg. No. 012004 085 35).

© 2026 Alexei V. Vershubskii, Vladimir I. Priklonskii, Alexander N. Tikhonov
This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Unported License.
To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/
or send a letter to Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

1. Введение

Согласно современным представлениям фотосинтез представляет собой ряд фотофизических и биохимических процессов, в результате которых растения за счет энергии солнечного света синтезируют углеводы (сахара). Многочисленные стадии фотосинтеза принято разделять на две большие группы процессов — световые и темновые стадии фотосинтеза [Edwards, Walker, 1983]. Световыми стадиями фотосинтеза принято называть совокупность процессов, в результате которых за счет энергии света синтезируются молекулы аденозинтрифосфата (ATP) и происходит образование восстановленного никотинамидадениндинуклеотид фосфата (NADPH) — соединения, обладающего высоким восстановительным потенциалом. Молекулы ATP выполняют роль универсального источника энергии в клетке. Энергия макроэргических (то есть богатых энергией) фосфатных связей молекулы ATP, как известно, используется в большинстве биохимических процессов, потребляющих энергию [Skulachev et al., 2012]. Важнейшей особенностью работы фотосинтетического аппарата являются высокая эффективность преобразования энергии солнечного света, умение фотосинтетических систем адаптироваться к изменяющимся условиям внешней среды и защищать себя от различных неблагоприятных воздействий [Horton, 2012]. Прежде чем приступить к обсуждению конкретных механизмов регуляции световых стадий фотосинтеза, кратко напомним, как устроена цепь переноса электронов в хлоропластах и каким образом ее функционирование обеспечивает синтез ATP.

Фотосинтез начинается с поглощения квантов света светособирающими антенными комплексами. Светособирающая антенна представляет собой макромолекулярный комплекс, предназначенный для эффективного улавливания света [Blankenship, 2002]. В хлоропластах антенный комплекс содержит большое число (до нескольких сотен) молекул хлорофилла и некоторое количество вспомогательных пигментов (каротиноидов), прочно связанных с белком. У растений основными светособирающими пигментами служат молекулы хлорофилла *a* и хлорофилла *b*, поглощающие видимый свет с длиной волны $\lambda \leqslant 700$–730 нм. Изолированные молекулы хлорофилла поглощают свет лишь в двух сравнительно узких полосах солнечного спектра — при $\lambda \approx 660$–680 нм (красный свет) и $\lambda \approx 430$–450 нм (ультрафиолетовый свет), что, разумеется, ограничивает эффективность использования всего спектра солнечного света, падающего на зеленый лист. Однако спектральный состав света, поглощаемого светособирающей антенной, в действительности значительно шире. Объясняется это тем, что спектр поглощения агрегированных форм хлорофилла, входящих в состав светособирающей антенны, сдвигается в сторону больших длин волн. Кроме этого, наряду с хлорофиллом в светособирающую антенну входят вспомогательные пигменты, которые увеличивают эффективность светосбора за счет того, что они поглощают свет в тех областях спектра, в которых сравнительно слабо поглощают свет молекулы хлорофилла — основного пигмента светособирающей антенны. У растений вспомогательными пигментами являются каротиноиды, поглощающие свет в области $\lambda \approx 450$–480 нм.

У оксигенных фотосинтезирующих организмов (растений, водорослей, цианобактерий) имеются два пигмент-белковых комплекса — фотосистемы I и II (ФСI и ФСII), содержащие реакционные центры P_{700} и P_{680}, в которых происходит первичное разделение зарядов. Фотохимический реакционный центр представляет собой особую пару (димер) молекул хлорофилла, которые выполняют роль ловушки энергии возбуждения, блуждающего по пигментной матрице светособираюшей антенны. Энергия возбужденных пигментов передается реакционным центрам P_{700} и P_{680}, инициируя разделения зарядов и функционирование цепи переноса электронов. От возбужденных центров P_{700} и P_{680} электроны поступают к акцепторам электронов, а затем переносятся по электрон-транспортной цепи (ЭТЦ), обеспечивая накопление энергии в виде восстановленных молекул NADPH — конечного акцептора электронов в ФСI [Edwards, Walker, 1983; Blankenship, 2002; Skulachev et al., 2012]. Источником электронов для восстановления $NADP^+$ до NADPH являются молекулы воды, окисляемые комплексом расщепления воды

в ФСII. Окисление H_2O приводит к выделению молекулярного кислорода O_2 и высвобождению ионов водорода в люмен ($H_2O \rightarrow 2e^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$). Таким образом, функционируя в тандеме, ФСII и ФСI обеспечивают перенос электронов от молекулы воды к окисленным реакционным центрам фотосистемы I (P^+_{700}) по пути, включающим пул пластохинона, комплекс цитохрома (Cyt) b_6f и пластоцианин [Witt, 1979; Haehnel, 1984; Tikhonov, 2018; Johnson, 2025].

В реакционном центре ФСII одноэлектронные, двухэлектронные (сопряженные с захватом двух протонов из водной стромальной фазы с образованием PQH_2) и четырехэлектронные (сопровождающиеся высвобождением четырех протонов в люмен в ходе окисления воды) процессы находятся в тесном функциональном сопряжении. Нарушение этих звеньев может приводить к блокированию работы ФСII. Нарушение этого сопряжения может иметь место при различных абиотических стрессовых воздействиях. Указанное сопряжение является важным элементом координации процессов переноса электронов и протонов в ФСII и, вероятно, играет существенную роль в регуляции эффективности переноса зарядов и адаптации фотосинтетического аппарата к изменяющимся условиям среды [Shinkarev, Wright, 1993]. Фотореакционные центры ФСI восстановливают молекулы ферредоксина ($Fd^+ + e^- \rightarrow Fd$); от восстановленных молекул ферредоксиана (Fd) электроны переносятся на $NADP^+$ — конечный акцептор электронов в ФСI.

Ферредоксин, расположенный на акцепторной стороне ФСI, находится на пересечении путей в цепи электронного транспорта (ЭТЦ) и потому играет ключевую роль в распределении электронов по альтернативным путям электронного транспорта на акцепторной стороне ФСI [Buchanan, 1980]. За счет этого поддерживается оптимальное окислительно-восстановительное состояние переносчиков электронов и обеспечивается отношение ATP/NADPH, оптимальное для функционирования ЦКБ [Buchanan, 1984; Allen, 2003]. Основные пути оттока электронов от ФСI следующие: (1) нециклический путь (НЭТ), связанный с восстановлением $NADP^+$; (2) циклический транспорт электронов вокруг ФСI (ЦЭТ) [Bendall, Manasse, 1995; Allen, 2003]; (3) цикл «вода – вода», в котором электроны от ФСI восстанавливают O_2 до H_2O (реакция Мелера) [Asada, 1999]. Восстановленные молекулы Fd отдают электроны $NADP^+$ через ферредоксин-НАДФ-редуктазу (FNR), поддерживая так называемый нециклический электронный транспорт (НЭТ): $H_2O \rightarrow$ ФСII $\rightarrow$ ФСI $\rightarrow$ FNR $\rightarrow$ $NADP^+$/NADPH. Альтернативный путь окисления Fd связан с переносом электронов от Fd в ЦЭТ на уровне пула пластохинона PQ/PQH_2 [Joliot, Joliot, 2002; Shikanai, Yamamoto, 2017]. Молекулы Fd могут также служить донорами электронов для молекулярного кислорода (реакция Мелера) и/или для восстановления тиоредоксина (ThR) [Buchanan, 1984; Nikkanen, Rintamaki, 2019]. Реакция Мелера предотвращает «перевосстановление» акцепторной стороны ФСI, тем самым стимулируя функционирование ФСI и НЭТ [Shimakawa et al., 2016].

Структурные особенности хлоропластов включают в себя неравномерное распределением электрон-транспортных комплексов и ATP-синтазы вдоль латерально неоднородных тилакоидных мембран. Это особенность фотосинтетического аппарата характерна для хлоропластов высших растений [Kirchhoff et al., 2017; Wood et al., 2018; Staehelin, Paolillo, 2020; Tikhonov, 2021].

Фотоиндуцированный электронный транспорт обеспечивает создание *транс*тилакоидной разности электрохимических потенциала протонов $\Delta\mu_{H^+} = \left(\mu_{H^+}\right)_{in} - \left(\mu_{H^+}\right)_{out}$. Освещение приводит к закислению люмена (внутритилакоидных компартментов хлоропластов) и защелачиванию стромы (пространства между тилакоидами и оболочкой хлоропласта). $\Delta\mu_{H^+}$ служит движущей силой для работы ATP-синтазы (см. обзоры [Романовский, Тихонов, 2010; Junge, Nelson, 2015; Kühlbrandt, 2019]). Оба компонента $\Delta\mu_{H^+}$ — транстилакоидная разность $\Delta pH = pH_{out} - pH_{in}$ и разность электрических потенциалов $\Delta\psi = \psi_{in} - \psi_{out}$ — энергетически обеспечивают работу ATP-синтазы, обеспечивая синтез ATP из ADP и ортофосфата (P_i) [Cruz et al., 2004; Soga et al., 2012].

Помимо энергетической роли, процессы светоиндуцированного закисления люмена ($pH_{in}\downarrow$) и защелачивание стромы ($pH_{out}\uparrow$) связаны с регуляцией электронного транспорта в хлоропла-

стах, которые обеспечивают устойчивость и жизнеспособность растений в условиях абиотического стресса [Horton, 2012]. Один из механизмов регуляции — распределение световой энергии между ФСI и ФСII, которое регулируется обратимым фосфорилированием белков светособирающей антенны ФСII [Allen, 1992; Kono, Terashima, 2014]. Другой механизм связан со снижением фотохимической активности ФСII, вызванным достаточно сильным закислением люмена. Это явление известно как нефотохимическое тушение (НФТ) возбуждения хлорофилла (Chl) [Demmig-Adams et al., 2014; Ruban, 2016; Murchie, Ruban, 2020]. Поток электронов от ФСII к ФСI является узким местом в цепи переноса электронов от комплекса расщепления воды ФСII к $NADP^+$. Окисление PQH_2 цитохромным комплексом b_6f замедляется при закислении люмена [Rumberg, Siggel, 1969; Järvi et al., 2013; Tikhonov, 2016]. Нециклический перенос электронов ($H_2O \rightarrow$ ФСII $\rightarrow$ ФСI $\rightarrow$ FNR $\rightarrow NADP^+$/NADPH) ускоряется при защелачивании стромы за счет активации цикла Кальвина – Бенсона (ЦКБ) [Buchanan, 1984; Balsera et al., 2016].

Математическое моделирование — эффективный инструмент для анализа механизмов pH-зависимой регуляции процессов фотосинтеза в хлоропластах [Lazár, 2009; Laisk et al., 2009; Rubin, Riznichenko, 2014; Штирбет и др., 2014; Tikhonov, Vershubskii, 2014; Stirbet, Govindjee, 2016]. В наших статьях данной серии публикаций обобщены результаты наших теоретических исследований регуляции процессов переноса электронов и протонов в хлоропластах [Tikhonov, Vershubskii, 2014; Tikhonov, Vershubskii, 2020; Вершубский и др., 2025; Вершубский, Тихонов, 2025; Vershubskii et al., 2011; Vershubskii et al., 2017]. В основе этого — компьютерное моделирование основных процессов электронного и протонного транспорта в хлоропластах. Взаимодействие электронных переносчиков описывается с помощью системы дифференциальных уравнений (ОДУ). Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными о кинетике редокс-превращений P_{700} и восстановлении/окислении пула пластохинона PQ/PQH_2. В контексте проблемы pH-зависимой регуляции электронного транспорта мы описываем гомеостаз pH в люмене и строме хлоропластов при различных метаболических состояниях.

Ниже представлены расчетные данные по кинетике редокс-превращений P_{700}, пластохинона (PQ), пластоцианина (Pc), ферредоксина (Fd) и других электронных переносчиков, а также фотоиндуцированные изменения pH в люмене (pH_{in}) и в строме (pH_{out}). Проанализирован вклад альтернативных путей электронного транспорта в процессы электронного и протонного транспорта в рамках разработанной нами ранее расширенной модели регуляции электронного транспорта, которая включает первичный пластохинон (PQ_A), связанный с ФСII, и вторичный пластохинон (PQ_B), который обменивается с молекулами пластохинонового пула между ФСII и ФСI. В модели учитываются также изменения концентрации ATP, pH в люмене и в строме в зависимости от интенсивности и спектрального состава света.

2. Описание модели

2.1. Электронный транспорт

На рис. 1 схематично изображены пути электронного переноса, рассмотренные в наших работах [Tikhonov, Vershubskii, 2014; Tikhonov, Vershubskii, 2020; Вершубский и др., 2025; Вершубский, Тихонов, 2025; Vershubskii et al., 2011; Vershubskii et al., 2017]. Рассматривается поток электронов между ФСII и ФСI, который обеспечивается мобильными переносчиками электронов — пластохинолом (PQH_2) и пластоцианином (Pc). Молекулы окисленного ферредоксина (Fd^+) выполняют роль акцепторов, принимающих электроны от ФСI. Рассматриваются следующие пути переноса электронов от окисленного ферредоксина: 1) нециклический электронный транспорт (НЭТ) от ФСII к ФСI и далее к $NADP^+$ (через Fd^+/Fd-пул, электронный поток J_{NET}); 2) циклический перенос электронов (ЦЭТ) вокруг ФСI (J_{CET}). НЭТ обеспечивает образование NADPH

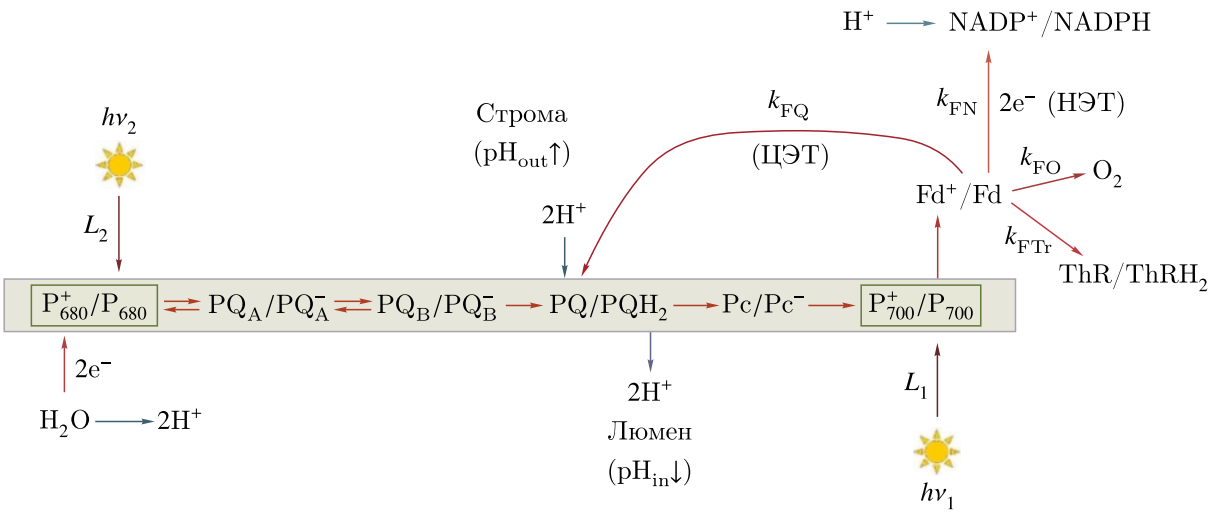


Рис. 1. Процессы переноса электронов и протонов в рамках модели. Обозначения: P_{680} и P_{700} — фотосистемы I и II соответственно; НЭТ — нециклический перенос электронов; ЦЭТ — циклический перенос электронов. Fd — ферредоксин; PQ и PQH_2 — пластохинон и пластохинол; PQ_A и PQ_B — молекулы пластохинона, связанные с ФСII. На диаграмме показаны значения эффективных констант реакций частичного переноса электронов. Эти константы варьировались для моделирования кинетики процессов (подробности см. в тексте). Параметры L_1 и L_2 обозначают потоки квантов света, возбуждающих ФСI и ФСII. В этой работе значения констант скорости, указанные на рисунке, были такими же, как и в статье [Вершубский, Тихонов, 2025]

благодаря поступлению электронов от ФСII (H_2O → PSII → PQ → b_6f → PSI → Fd → → $NADP^+$/NADPH). Параллельно с НЭТ мы учитываем циклический пернос электронов (ЦЭТ) вокруг ФСI, при которой электроны от восстановленных молекул Fd возвращаются в цепь переноса электронов между ФСII и ФСI на уровне пластохинонового пула (PQ/PQH_2) [Вершубский и др., 2025].

Альтернативные пути окисления ферредоксина включают в себя перенос электронов на молекулярный кислород (J_{O2}) и на тиоредоксин (J_{Tr}). Восстановленный тиоредоксин ($ThRH_2$) служит модулятором активности АТР-синтазы и регулятором транспорта электронов на акцепторной стороне ФСI (подробное моделирование этих процессов описано в работе [Вершубский и др., 2018]). Альтернативный путь движения электронов, реализуемый за счет переноса электронов от Fd^- к O_2 (реакция Мелера), обеспечивает псевдоциклический путь движения электронов от ФСI (ПЦЭТ) [Mehler, 1951; Asada, 1999; Foyer, Noctor, 2000]. Супероксидные радикалы $O_2^{\bullet-}$, появляющиеся в результате реакции Мелера, реагируют друг с другом, образуя переоксид водорода (H_2O_2) и молекулярный кислород ($2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$); молекулы H_2O_2 в свою очередь разлагаются на молекулярный кислород O_2 и воду. В результате два электрона от молекулы воды, окисленной в ФСII, переходят на кислород O_2; конечным продуктом этого цикла является молекула воды (цикл «вода – вода»: H_2O → PSII → PSI → O_2 → H_2O).

Отток электронов от ФСI к тиоредоксину ($ThR + 2e^- + 2H^+ \rightarrow ThRH_2$) приводит к образованию восстановленного тиоредоксина ($ThRH_2$) — медиатора электронного переноса, который ускоряет работу АТР-синтазы и стимулирует работу ЦКБ [Nikkanen, Rintamaki, 2019]. Подробности моделирование процессов с участием $ThRH_2$ описаны в работе [Вершубский и др., 2018].

2.2. Протонный транспорт, синтез АТР

Мы рассматривали светоиндуцированные изменения pH в люмене (внутритилакоидное пространство) и в строме (pH_{in} и pH_{out}) как основные факторы pH-зависимой регуляции элек-

тронного транспорта в хлоропластах [Heldt et al., 1973; Tikhonov, 2013; Tikhonov, 2014; Tikhonov, 2016; Вершубский и др., 2025]. На рис. 2 схематично показаны процессы, связанные с изменениями pH, которые учитывали в наших работах. Закисление люмена ($pH_{in}\downarrow$) происходит в результате разложения воды в ФСII ($H_2O \rightarrow 2e^- + 2H^+_{in}$) и окисления PQH_2 ($PQH_2 \rightarrow 2e^- + 2H^+_{in}$). Протонирование PQ при его восстановлении в ФСII ($PQ + 2e^- + 2H^+_{out} \rightarrow PQH_2$) и протонирование молекул $NADP^+$, восстановленных ФСI ($NADP^+ + 2e^- + H^+_{out} \rightarrow NADPH$), связаны с поглощением ионов водорода из стромы. Мы учитывали, что снижение pH_{in} подавляет фотохимическую активность ФСII (явление нефотохимического тушения (NPQ) возбуждения в ФСII) и замедляет окисление PQH_2. NPQ было смоделировано формальным способом, путем уменьшения количества квантов света, возбуждающих ФСII (параметр L_2), при закислении люмена [Vershubskii et al., 2011; Вершубский и др., 2025].

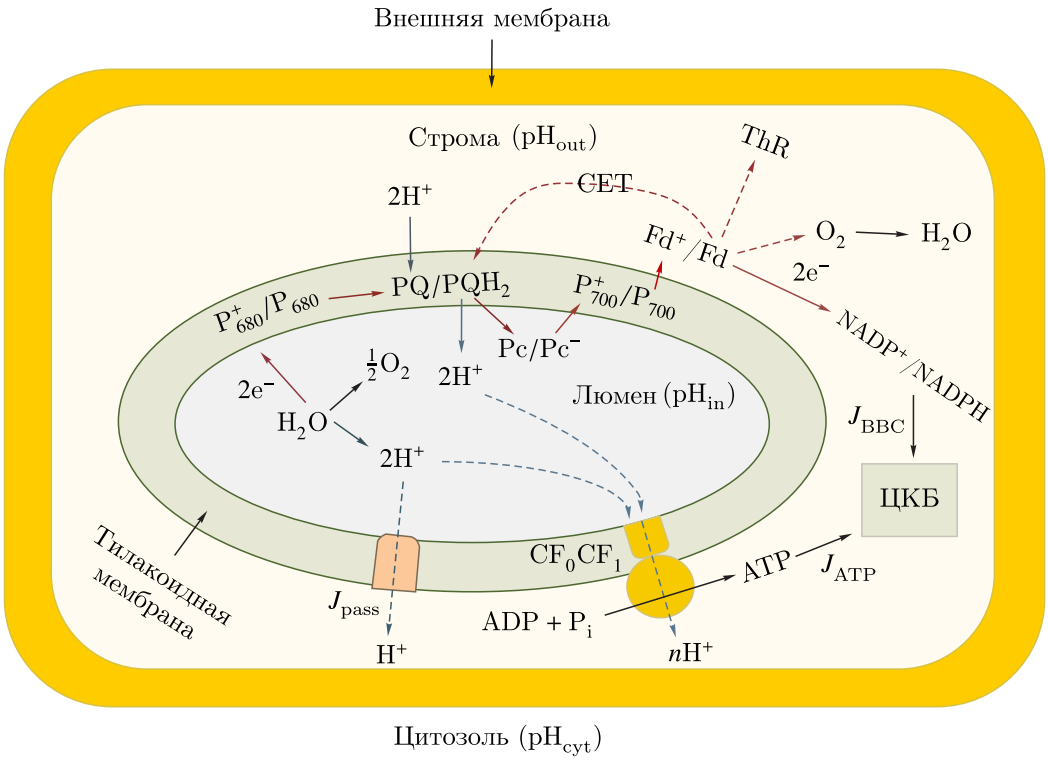


Рис. 2. Схема моделируемого электронного и протонного транспорта в хлоропластах. Стрелки показывают пути электронного и протонного транспорта, включая работу АТР-синтазного комплекса (CF_0-CF_1). В частности, на схеме обозначены пути НЭТ ($H_2O \rightarrow$ PSII $\rightarrow$ PQ $\rightarrow b_6f \rightarrow$ PSI $\rightarrow$ Fd $\rightarrow NADP^+$), ЦЭТ и ПЦЭТ (цикл «вода – вода»: $H_2O \rightarrow$ PSII $\rightarrow$ PSI $\rightarrow$ MV $\rightarrow O_2 \rightarrow H_2O$). ЦКБ — цикл Кальвина – Бенсона

Поток электронов от ФСI в ЦКБ контролируется величиной pH_{out}: защелачивание стромы ($pH_{out}\uparrow$) стимулирует работу ЦКБ [Buchanan, 1980; Andersson, 2008]. Светоиндуцированное защелачивание стромы происходит из-за поглощения протонов при восстановлении PQ в ФСII ($PQ + 2e^- + 2H^+_{out} \rightarrow PQH_2$) и восстановлении $NADP^+$ ($NADP^+ + 2e^- + H^+ \rightarrow NADPH$) [Heldt et al., 1973]. Работа ЦКБ ускоряется с ростом pH_{out} [Werdan et al., 1975; Buchanan, 1980]; в модели это описывается функцией $J_{BBC}(pH_{out}, [ATP], [NADPH])$, которая зависит от концентраций [NADPH], [ATP] и величины pH в строме (pH_{out}). Потребление NADPH и ATP в ЦКБ ускоряется по мере защелачивания стромы, что в рамках нашей модели описывается сигмоидальной зависимостью функции J_{BBC} от pH_{out}. Подробности моделирования этих pH-зависимых процессов приведены в работах [Tikhonov, Vershubskii, 2014; Вершубский и др., 2025].

Для моделирования пассивного потока протонов J_{pass} через ионообменные переносчики [Zhou et al., 2021] мы выбрали константу протонной проницаемости тилакоидной мембраны так, чтобы согласовать рассчитанную величину ΔpH с экспериментальными значениями при различных метаболических состояниях хлоропластов [Trubitsin, Tikhonov, 2003; Tikhonov, 2013]. Мы также рассматривали пассивную утечку протонов из люмена — трансмембранный поток протонов через протон-акцепторные группы M^-/MH, связанные с мембраной. Эти группы участвуют в протонном обмене между объемными фазами люмена и стромы и включают буферные группы, связанные с мембраной ($M^- + H^+_{in} \leftrightarrow MH \leftrightarrow M^- + H^+_{out}$).

Значение pH цитозоля (pH_{cyt}) рассматривали в качестве фиксированного параметра модели, величину которого варьировали в интервале pH_{cyt} = 6–8 [Вершубский, Тихонов, 2025]. Такое предположение было принято с учетом высокой буферной емкости цитоплазмы [Trinh, Masuda, 2022]. Хорошо известно, что эффективная скорость латерального движения протонов в хлоропластах зависит от присутствия в них протон-связывающих (буферных) групп (BufH) [Junge, McLaughlin, 1987]. Буферные свойства хлоропластов моделировали, рассматривая связывание ионов водорода с буферными группами ($Buf^- + H^+ \leftrightarrow BufH$), локализованными по обе стороны тилакоидной мембраны.

Общее число буферных групп (Buf) было на два порядка больше, чем у переносчиков электронов (относительно реакционных центров ФСI), $B = \frac{[Buf]}{[PSI]} \sim 100–400$. Значение pK_B для этих групп было принято равным pK_B = 6,5 (обоснование выбора характеристик модели «буфер» было приведено в работе [Вершубский, Тихонов, 2025] таким образом, чтобы рассчитанная разница ΔpH соответствовала экспериментальным значениям при различных метаболических состояниях хлоропластов). Фитирование параметра модели B позволило получить соответствующие значения скорости достижения равновесной концентрации электронных переносчиков, согласующиеся с экспериментальными данными.

2.3. Дифференциальные уравнения. Численные методы решения и особенности вычислений

Для описания реакций переноса электронов и протонов использовали систему обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), приведенную в приложении. Была использована система ОДУ для следующих переменных: $\left[P^+_{700}\right]$ и $\left[P^+_{680}\right]$ — относительные концентрации окисленных центров P_{700} и P_{680}, первичных доноров электронов в ФСI и ФСII; $[PQ_A]$ — относительная концентрация окисленного пластохинона, прочно связанного с ФСII; $[PQ_B]$ — относительная концентрация окисленного пластохинона в ФСII, взаимодействующего с PQ_A и PQ. [PQ] — относительная концентрация окисленных молекул PQ в пуле молекул пластохинона, участвующих в переносе электронов к комплексу цитохрома b_6f, [Pc] — относительная концентрация окисленных переносчиков, которые являются прямыми донорами электронов (пластоцианин в хлоропластах и/или цитохром c_6 в цианобактериях) для окисленных центров P^+_{700}, $[Fd^+]$ — относительная концентрация окисленного ферредоксина, $[N^+]$ и [NH] — относительные концентрации окисленной и восстановленной форм конечного акцептора электронов в ФСI, соответствующие $NADP^+$ и NADPH. Переменная [ATP] соответствует относительной концентрации ATP $\left(\frac{[ATP]}{[P_{700}]_o}\right)$. Переменные $\left[H^+_i\right]$ и $[H^+_o]$ являются концентрациями ионов водорода в люмене и строме соответственно. В системах с хорошей аэрацией предполагалось, что концентрация молекулярного кислорода ($[O_2]$), взаимодействующего с ФСI, постоянна.

Для численного моделирования использовали систему Octave, которая предоставляет все необходимые инструменты для численного решения жестких систем ОДУ в задачах химической кинетики, такие как: MATLAB-совместимый интерфейс для легкого переноса кода, набор решателей для различных классов задач (жесткие, нежесткие ОДУ), гибкая настройка параметров через odeset и odeget, адаптивный шаг для эффективного и точного интегрирования, под-

держка матриц масс и разреженных структур, возможность обработки событий и визуализации в реальном времени. Эти возможности делают Octave полноценной средой для моделирования химико-кинетических процессов.

Для интегрирования системы ОДУ был использован метод Розенброка порядка (2, 3) — это семейство численных методов, предназначенных для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В контексте решателей, совместимых с MATLAB, этот метод реализован в функции ode23s. Этот метод представляет собой полунеявный метод Рунге – Кутты, который сочетает в себе устойчивость неявных методов с вычислительной эффективностью за счет использования приближенных матриц Якоби. Ключевая идея заключается во введении матрицы Якоби непосредственно в численную формулу. Это позволяет на каждом шаге решать линейную систему алгебраических уравнений, что значительно проще, чем решение нелинейных систем, требуемое в полностью неявных методах.

Выбор решателя ode23s обусловлен жесткостью (stiffness) системы дифференциальных уравнений, описывающей кинетику химических реакций. В химической кинетике жесткость возникает из-за наличия реакций с сильно различающимися константами скоростей. Это приводит к тому, что в системе одновременно присутствуют чрезвычайно быстрые (миллисекунды и менее) и медленные (секунды, минуты) процессы. Математически это проявляется в том, что искомое решение изменяется медленно, но рядом с ним существуют решения, которые меняются очень быстро. Стандартные нежесткие решатели, такие как ode45, для обеспечения устойчивости вынуждены использовать крайне малый шаг интегрирования на всем протяжении расчета, что делает вычисления неоправданно долгими или даже невозможными. Решатели с суффиксом s (stiff), включая ode23s, используют неявные методы и специально разработаны для решения жестких задач. В основе ode23s лежит модифицированный метод Розенброка второго порядка. Этот метод является L-устойчивым и требует больше вычислительных затрат на один шаг, но позволяет делать шаги значительно большего размера, что в итоге приводит к гораздо меньшему общему количеству шагов и, следовательно, к более эффективному решению. Метод хорошо зарекомендовал себя в задачах химической кинетики.

В решателе ode23s используется адаптивный шаг интегрирования. В основе метода лежат две вложенные формулы Розенброка: вторая используется для вычисления решения, а третья — для оценки локальной погрешности. На каждом шаге решатель вычисляет оценку ошибки и, основываясь на ней, автоматически подбирает размер следующего шага. Это делается для того, чтобы уложиться в заданные пользователем допуски точности. Использование фиксированного шага для жестких систем не рекомендуется, так как это противоречит самой цели использования ode23s. Адаптивный шаг критически важен для корректного и эффективного решения по нескольким причинам: на начальных быстрых фазах в миллисекундном диапазоне, где происходят быстрые реакции, решатель автоматически уменьшит шаг до необходимой малой величины, чтобы захватить крутые изменения концентраций и обеспечить устойчивость. По мере протекания реакции и изменения скоростей процессов решатель динамически подстраивает шаг, увеличивая его на медленных участках и уменьшая на быстрых. Такой подход гарантирует, что выбранный шаг всегда обеспечивает как устойчивость решения, так и его заданную точность на всем протяжении моделирования. Точность расчетов контролируется с помощью задания относительного (RelTol) и абсолютного (AbsTol) допусков ошибки. Для задач химической кинетики, где концентрации веществ могут различаться на много порядков, рекомендуется устанавливать относительно жесткие допуски. Например, в литературе встречаются значения RelTol = 10^{-8} и AbsTol = 10^{-10}. Эти значения обеспечивают высокую точность, необходимую для корректного описания кинетики, особенно вблизи точек равновесия или при малых концентрациях. Обычные значения порядка 10^{-6}–10^{-8}. На каждом шаге решатель вычисляет вектор ошибок err и сравнивает его с допустимым вектором tau, который рассчитывается как $\max(\mathrm{RelTol} * \mathrm{abs}(y), \mathrm{AbsTol})$. Шаг принимается только в том случае, если ошибка по всем компонентам решения не превыша-

ет допустимую (all(err ⩽ tau)). В противном случае шаг уменьшается и вычисление повторяется. Такой подход гарантирует, что решение во всех точках временного интервала соответствует заданным критериям точности.

Выбор начальных условий является критически важным этапом, поскольку решение жестких систем ОДУ чрезвычайно чувствительно к их заданию. Для моделируемой системы (адаптированные к темноте хлоропласты) начальные концентрации всех участвующих веществ не могут быть выбраны произвольно. Они должны отражать физиологическое состояние системы в начальный момент времени. В данной работе начальные условия были определены на основе комбинации двух подходов: 1) использованы опубликованные в научной литературе значения концентраций и параметров состояния для аналогичных биологических объектов или условий (это обеспечивает физиологическую обоснованность начальной точки); 2) собственные экспериментальные результаты. Проведены измерения, позволившие уточнить начальные концентрации ключевых метаболитов и состояние ферментов для конкретных используемых образцов (хлоропластов) в условиях темновой адаптации. Это гарантирует, что модель максимально точно соответствует реальному экспериментальному объекту.

Система ОДУ и выбор основных параметров модели, использованной в этом исследовании, обоснованы и описаны в приложении и в нашей предыдущей работе [Вершубский и др., 2025]. Расчеты проводились на рабочей станции Lenovo ThinkBook с процессором Intel Core i7 gen. 13, 64 GB оперативной памяти.

3. Электронный транспорт и явление фотосинтетического контроля

3.1. Редокс-превращения P^+_{700}, Fd, PQ, Pc и NADP

Ниже приведены типичные кинетические кривые окислительно-восстановительных переходов P_{700} и подвижных переносчиков электронов, а также процессы изменения pH в люмене и строме хлоропластов, адаптированных к темноте. В исходном состоянии (в момент времени $t = 0$) люмен и строма хлоропластов имели нейтральный pH ($pH_{in} = pH_{out} = 7{,}0$). Мы также предположили, что в исходном состоянии в хлоропластах, адаптированных к темноте, реакции ЦКБ были малоактивны (~ 10 % от максимальной скорости).

На рис. 3 представлены типичные временные зависимости фотоокисления P_{700} после включения света, эффективно возбуждающего обе фотосистемы. Эти кривые моделируют индукционные процессы в адаптированных к темноте хлоропластах *in situ*, при которых отток электронов от ФСI к ЦКБ изначально происходит медленно. Мы предполагаем, что общий пул молекул Fd значительно превышает количество центров ФСI $\left(\frac{[Fd]_0}{[P_{700}]_0} = 8\right)$.

После включения освещения происходит быстрое окисление P_{700} (фаза *A*). Амплитуда этой фазы увеличивается с ростом емкости пула PQ [Вершубский, Тихонов, 2025]. Затем концентрация окисленных центров P^+_{700} падает до промежуточного уровня *B*. Падение уровня P^+_{700} в темноте объясняется быстрым восстановлением P^+_{700} за счет электронов, поступающих от электрон-транспортной цепи, в то время как отток электронов от ФСI был ограничен из-за неактивного ЦКБ. После некоторой задержки происходит сравнительно медленное реокисление P_{700}, которое характеризуется двумя фазами: быстрой (*B-C*) и медленной (*C-D*). Такая кинетика окислительно-восстановительных процессов P_{700} соответствует экспериментальным данным для адаптированных к темноте листьев высших растений различных видов (см. примеры в [Маринин и др., 2025]). С увеличением интенсивности света продолжительность фазы задержки сокращается, а стационарный уровень $\left[P^+_{700}\right]$ увеличивается. Относительно медленное реокисление P_{700} при освещении (фазы *B-C* и *C-D*) можно объяснить двумя причинами: (1) ускорением оттока

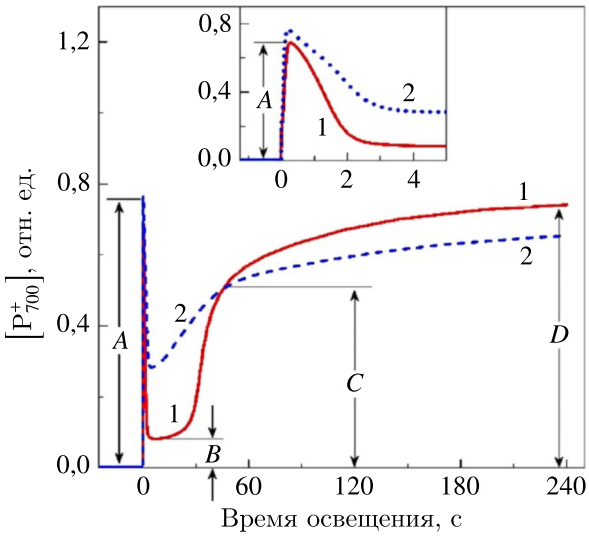


Рис. 3. Кинетика изменений переменной $\left[P_{700}^+\right]$ описывающая фотоиндуцированное окисление P_{700} в хлоропластах, адаптированных к темноте (низкая начальная активность ЦКБ, детали см. в [Tikhonov, Vershubskii, 2014]). Константа скорости k_{BBC}, характеризующая отток электронов от Fd в ЦКБ, полагалась $k_{BBC} = 10^{-2}$ с$^{-1}$. Кривые 1 и 2 получены для двух значений константы k_{FQ}, которая определяет работу ЭТЦ: кривая 1 — $k_{FQ} = 0$; кривая 2 — $k_{FQ} = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$. Относительные пулы ферредоксина и пластохинона $\frac{[Fd]_0}{[P_{700}]_0} = 8$ и $\frac{[PQ]_0}{[P_{700}]_0} = 20$. Концентрации остальных переносчиков по отношению к P_{700}: $[P_{680}]_0 = [PQ_A]_0 = [PQ_B]_0 = [P_{700}]_0$. Буферная емкость $B_i = 200$. Начальные значения переменных: $\frac{[PQ_A(0)]}{[PQ_A]_0} = 0{,}01$; $\frac{[PQ_B(0)]}{[PQ_B]_0} = 0{,}1$; $\frac{[PQH_2(0)]}{[PQ]_0} = 0{,}2$; $\frac{[Pc(0)]}{[Pc]_0} = 0{,}005$; $\frac{[Fd(0)]}{[Fd]_0} = 0{,}85$. Световые потоки, поглощенные пигментами ФСI и ФСII, составляют 150 квантов с$^{-1}$ (ФСI) и 250 квантов с$^{-1}$ (ФСII), соответственно. Модифицированный рис. 5 из [Вершубский и др., 2025]

электронов от P_{700}, вызванным активацией ЦКБ при защелачивании стромы, и/или (2) регуляцией фотохимической активности ФСII и замедлением окисления PQH_2 комплексом b_6f, вызванным закислением люмена [Tikhonov, 2018]. Последние два фактора замедляют поток электронов от ФСII к P_{700}^+.

В экспериментах с листьями, адаптированными к темноте, о скорости поступления электронов в P_{700}^+ можно судить по скорости восстановления P_{700}^+ в темноте после выключения освещения. Этот процесс контролируется внутритилакоидным pH_{in} [Tikhonov, 2018]. Например, время полувосстановления $\tau_{1/2}$ после прекращения освещения составляет $\tau_{1/2} = 36$ мс (после 4 минут освещения). Это время в два раза превышает время полувосстановления $\tau_{1/2}$ после кратковременного освещения ($\tau_{1/2} \sim 18$ мс), которого было недостаточно для сильного закисления люмена. Эти данные хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными, полученными для различных видов растений [Маринин и др., 2025]. Замедление восстановления после длительного освещения, характеризующееся увеличением $\tau_{1/2}$, происходит из-за замедления окисления PQH_2, вызванного закислением люмена. Это происходит потому, что депротонирование PQH_2 сопровождается высвобождением протонов в люмен, что является необходимым условием для окисления PQH_2 ($PQH_2 \rightarrow PQ + 2H_{in}^+ + 2e^-$). Закисление люмена препятствует депротонированию PQH_2, тем самым замедляя его окисление и препятствуя потоку электронов к P_{700}^+ [Tikhonov, 2018].

На рис. 4, *а* показано, что наряду с окислением P_{700} другие переменные модели (концентрации NADPH, Fd, PQH_2 и Pc^-) демонстрируют немонотонное поведение при освещении. Эти переносчики быстро восстанавливаются после включения освещения, но затем медленно окис-

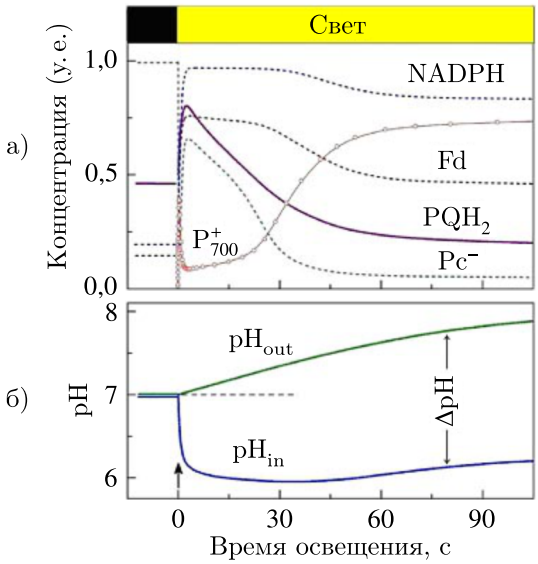


Рис. 4. Кинетика фотоиндуцированных превращений переменных $\left[P_{700}^{+}\right]$, [Fd], [PQH_2], [Pc^{-}] и [NADPH] в хлоропластах, адаптированных к темноте (низкая изначальная активность ЦКБ, панель *а*), изменения pH в люмене (pH_{in}) и в строме (pH_{out}) (панель *б*). Эффективная интенсивность света — 150 квантов/с для ФСI $\left(\frac{L_2}{L_1} = 1{,}5\right)$; константа ЦЭТ — $k_{FQ} = 0{,}15 \cdot 10^{-2}$ $с^{-1}$. Начальные условия: $\frac{[ATP(0)]}{[ATP]_0} = 0{,}5$; $\frac{[PQ_A(0)]}{[PQ_A]_0} = 0{,}01$; $\frac{[PQ_B(0)]}{[PQ_B]_0} = 0{,}1$; $\frac{[PQH_2(0)]}{[PQ]_0} = 0{,}2$; $\frac{[Pc(0)]}{[Pc]_0} = 0{,}005$; $\frac{[Fd(0)]}{[Fd]_0} = 0{,}85$. Остальные константы такие же, как и на рис. 3

ляются. Немонотонность этих процессов можно объяснить тем, что снижение pH_{in} подавляет поток электронов от ФСII, а повышение pH_{out} ускоряет отток электронов в ЦКБ (рис. 4, *б*). Как мы отмечали выше, в самом начале освещения листьев, адаптированных к темноте, пулы окисленных переносчиков электронов на акцепторной стороне ФСI (Fd и NADP) быстро восстанавливаются, в то время как их повторное окисление затруднено из-за довольно медленного оттока электронов в ЦКБ (рис. 4, *а*). Согласно модели восстановление ThR с помощью Fd ($ThR \rightarrow ThRH_2$), которое активирует работу ЦКБ и ускоряет работу АТР-синтазы, стимулирует отток электронов от ФСI. Этот механизм проявляется в кинетике светоиндуцированных окислительно-восстановительных переходных процессов в P_{700} (не показано, см. рис. в [Вершубский и др., 2018]). Отметим, что величина ΔpH достигает стационарного значения ΔpH ≈ 1,5–2,0 в зависимости от условий освещения (интенсивности и спектрального состава света) и метаболического состояния хлоропластов (см. экспериментальные данные в [Tikhonov, 2013; Tikhonov, 2014]). Вызванное светом увеличение *транс*тилакоидной разности ΔpH ($\Delta pH = pH_{out} - pH_{in}$) стимулирует синтез АТР. Стабильный уровень АТР зависит от баланса между скоростью выработки и потребления АТР в ЦКБ [Tikhonov, Vershubskii, 2014].

3.2. pH-зависимая регуляция электронного транспорта

Уровни pH в люмене и строме — основные факторы pH-зависимой регуляции переноса электронов в хлоропластах. Согласно нашим расчетам равновесные значения pH в люмене и строме удовлетворяют следующим неравенствам: $pH_{in} \approx 6{,}2–6{,}4 < pH_{cyt} \approx 7{,}2–7{,}4 < pH_{out} \approx$ ≈ 7,8–8,0 [Вершубский, Тихонов, 2025]. Диапазон значений модельного параметра $pH_{cyt} \approx$ ≈ 7,2–7,4 был выбран в соответствии с литературными данными [Zhou et al., 2021; Trinh, Masuda, 2022]. Рассчитанные значения pH_{in} и pH_{out} находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [Trubitsin, Tikhonov, 2003] и, по-видимому, являются оптимальными для эффективного функционирования хлоропластов растений в изменяющихся условиях окружающей среды (колебания интенсивности и спектрального состава света, абиогенный стресс).

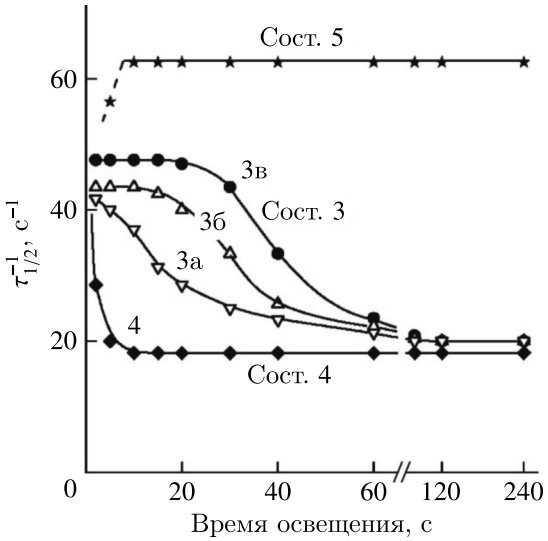


Рис. 5. Кинетические кривые, иллюстрирующие процессы контроля фотосинтеза в адаптированных к темноте хлоропластах (низкая начальная активность ЦКБ). Представлены графики зависимости расчетных значений $\tau_{1/2}^{-1}$ от времени освещения, соответствующие хлоропластам класса Б с различными начальными концентрациями ADP. Кривые 3а, 3б и 3в относятся к следующим начальным емкостям пула ADP: индекс а — $\frac{[ADP]_0}{[P_{700}]_0}$ = 100; индекс б — $\frac{[ADP]_0}{[P_{700}]_0}$ = 150; индекс в — $\frac{[ADP]_0}{[P_{700}]_0}$ = 200. Метаболическое состояние 4 относится к хлоропластам без ADP; метаболическое состояние 5 соответствует «разобщенным» хлоропластам ($pH_{in} = pH_{out}$). Модифицированный рис. 4 из [Вершубский, Тихонов, 2019]

На рис. 5 представлены наши расчетные данные, иллюстрирующие явление фотосинтетического контроля (ФСК), который регулируется за счет изменения баланса ATP/ADP [Witt, 1979; Tikhonov, 2018]. Чтобы проиллюстрировать этот механизм, мы для простоты смоделировали перенос электронов в хлоропластах класса Б (рис. 5). Термин «класс Б» подразумевает, что изолированные хлоропласты не содержат ферментов и метаболитов ЦКБ, но электрон-транспортная цепь хлоропластов функционирует за счет избытка искусственных акцепторов электронов (например, метилвиологена), которые могут быстро переносить электроны из ФСI на O_2, тем самым поддерживая псевдоциклический перенос электронов: $H_2O \rightarrow PSII \rightarrow PSI \rightarrow MV \rightarrow O_2$ [Tikhonov, 2018].

Рассмотрим, как в рамках нашей модели можно описать регуляцию фотосинтеза в хлоропластах, вызванную фотоиндуцированными изменениями в аденилатном статусе хлоропластов. На рис. 5 показано, как это явление может быть смоделировано для хлоропластов с различными начальными концентрациями ADP. Теоретические кривые, показанные на рис. 5, хорошо согласуются с экспериментальными данными (ссылки см. в работах [Tikhonov, 2013; Tikhonov, 2014]). В метаболическом состоянии 5 («разобщенные» хлоропласты, когда $pH_{in} = pH_{out}$, $\Delta pH = 0$) скорость $\tau_{1/2}^{-1}$ была высокой с самого начала освещения хлоропластов. В экспериментах состояние $\Delta pH \approx 0$ (метаболическое состояние 5) поддерживалось добавлением протонофоров, которые приводят к выравниванию pH_{in} и pH_{out} [Skulachev et al., 2012; Tikhonov, 2018]. Если условие $pH_{in} = pH_{out} = 8$ зафиксировано (pH_{in} 8), то мы получаем быстрый спад P_{700}^{+} (увеличение $\tau_{1/2}^{-1}$).

В метаболическом состоянии 4 (в отсутствие ADP), когда поток протонов из люмена в строму через ATP-синтазу ограничен, индуцированная светом генерация ΔpH приводит к значительному замедлению потока электронов (рис. 5, кривая 4). В присутствии ADP (кривые 3а, 3б и 3в, показанные на рис. 5) мы получили быстрый поток электронов в начале освещения; однако скорость потока электронов постепенно уменьшается после определенной задержки. С посте-

пенным истощением пула ADP ($ADP + P_i \rightarrow ATP + H_2O$) перенос протонов через ATP-синтазу замедляется, что приводит к более значительному закислению люмена и к замедлению потока электронов. Продолжительность лаг-фазы увеличивается с ростом начальной концентрации ADP. При низкой концентрации ADP (кривая 3а) поток электронов замедляется почти сразу после начала освещения. Это происходит из-за быстрого закисления люмена, вызванного быстрым истощением ADP. При более высоких начальных концентрациях ADP (рис. 5, кривые 3б и 3в) продолжительность лаг-фазы увеличивается, поскольку исчерпание пула ADP занимает больше времени. Таким образом, приведенные выше данные являются наглядной иллюстрацией феномена фотосинтетического контроля (переходы «состояние 3 ↔ состояние 4») и регулируются изменениями аденилатного статуса хлоропластов (отношение ADP/ATP).

4. Заключение

Математическое моделирование процессов электронного и протонного транспорта в фотосинтетических системах оксигенного типа позволило адекватно описать кинетику редокс-превращений P_{700} и проанализировать вклад альтернативных путей электронного транспорта в процессы электронного и протонного транспорта. Полученные данные адекватно описывают основные закономерности сложной кинетики фотоокисления P_{700}, наблюдаемые в листьях высших растений (рис. 3). На начальном этапе освещения, когда ЦКБ не активирован, значительный вклад в отток электронов от ФСI играют циклические электронные потоки вокруг ФСI и реакция Мелера. Во время индукционной фазы эти потоки способствуют генерации ΔpH и синтезу ATP. По мере активации ЦКБ потребление ATP и NADPH возрастает, что приводит к росту нециклического электронного транспорта. В рамках нашей модели мы смогли смоделировать типичные кривые многофазной кинетики индукции флуоресценции хлорофилла *a* (кривая *O-J-I-P-S-T*), которые мы представим во второй статье данной серии.

Результаты наших численных экспериментов показали, что pH-зависимые процессы регуляции электронного транспорта (торможение электронного транспорта на пластохиноновом участке и усиление диссипация энергии в светособирающей антенне ФСII) препятствуют избыточному уменьшению внутритилакоидного pH и тем самым предотвращают повреждение фотосинтетического аппарата. Эти механизмы обеспечивают установление ΔpH, оптимальное для эффективного синтеза ATP, но, с другой стороны, они предотвращают слишком сильное закисление люмена, которое могло бы приводить к ингибированию фотосинтетического аппарата.

5. Приложение

Для моделирования электрон- и протон-транспортных процессов в хлоропластах используется система обыкновенных дифференциальных уравнений, предложенная нами ранее [Tikhonov, Vershubskii, 2014; Tikhonov, Vershubskii, 2020; Вершубский и др., 2025; Вершубский, Тихонов, 2025; Vershubskii et al., 2011; Vershubskii et al., 2017]. Система уравнений (S1)–(S10) описывает поведение электронных переносчиков (переменные [PQ], [Pc], [Fd], $[N^+]$, [NH]), изменения концентраций протонов внутри тилакоида $\left[H_i^+\right]$ и в строме $\left[H_o^+\right]$, изменение концентрации ATP (переменная [ATP]), выделение и потребление молекулярного кислорода (переменная $[O_2]$). Переменная $\left[P_{700}^+\right]$ — относительная концентрация окисленных центров P_{700}.

$$\frac{d[\mathrm{ATP}]}{dt} = \omega_1 \cdot ([\mathrm{ADN}] - [\mathrm{ATP}]) \cdot J_{\mathrm{ATP}}(t) - \omega_2 \cdot k_{\mathrm{CBC}}([\mathrm{NH}], [\mathrm{ATP}]), \tag{S1}$$

$$\frac{d[\mathrm{NH}]}{dt} = k_{\mathrm{NH}} \cdot [H_o^+] \cdot \left([N_0] - [N^+] - [\mathrm{NH}]\right) - k_{N^-} \cdot [\mathrm{NH}] - k_{\mathrm{NQ}} \cdot [H_o^+] \cdot [\mathrm{PQ}] \cdot [\mathrm{NH}] - k_{\mathrm{CBC}}([\mathrm{NH}], [\mathrm{ATP}]), \tag{S2}$$

$$\frac{d[N^+]}{dt} = k_{\mathrm{CBC}}([\mathrm{NH}], [\mathrm{ATP}]) - [N^+] \cdot \{0{,}5k_{\mathrm{FN}} \cdot ([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}]) + k_{\mathrm{RC}}\} + k_{\mathrm{NQ}} \cdot [H_o^+] \cdot [\mathrm{Q}] \cdot [\mathrm{NH}], \tag{S3}$$

$$\frac{d[\mathrm{Fd}]}{dt} = \left\{k_{\mathrm{FQ}} \cdot [\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}] \cdot [\mathrm{PQ}] + k_{\mathrm{FN}} \cdot [\mathrm{N}^{+}] + k_{\mathrm{FO}} \cdot [\mathrm{O}_2]\right\} \cdot ([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}]) - \\ - L_1 \cdot k_{\mathrm{P700}} \cdot [\mathrm{Fd}] \cdot \left([\mathrm{P}_{700}]_0 - \left[\mathrm{P}_{700}^{+}\right]\right), \tag{S4}$$

$$\frac{d[\mathrm{O}_2]}{dt} = 0{,}25 \cdot k_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left[\mathrm{P}_{680}^{+}\right] - [\mathrm{O}_2] \cdot \left\{k_{\mathrm{OX1}} \cdot ([\mathrm{PQ}]_0 - [\mathrm{PQ}]) + \right. \\ \left. + k_{\mathrm{OX2}} \cdot ([\mathrm{Pc}]_0 - [\mathrm{Pc}]) + 0{,}5 \cdot k_{\mathrm{FO}} \cdot ([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}])\right\}, \tag{S5}$$

$$\frac{d\left[\mathrm{P}_{700}^{+}\right]}{dt} = L_1 \cdot k_{\mathrm{P700}} \cdot [\mathrm{Fd}] \cdot \left([\mathrm{P}_{700}]_0 - \left[\mathrm{P}_{700}^{+}\right]\right) - k_{\mathrm{Pc}} \cdot \left[\mathrm{P}_{700}^{+}\right] \cdot ([\mathrm{Pc}]_0 - [\mathrm{Pc}]), \tag{S6}$$

$$\frac{d[\mathrm{Pc}]}{dt} = k_{\mathrm{OX2}} \cdot ([\mathrm{Pc}]_0 - [\mathrm{Pc}]) \cdot [\mathrm{O}_2] + k_{\mathrm{Pc}} \cdot \left[\mathrm{P}_{700}^{+}\right] \cdot ([\mathrm{Pc}]_0 - [\mathrm{Pc}]) - \sigma_{bf} \cdot k_{\mathrm{Q}}\left([\mathrm{PQ}],\ [\mathrm{Pc}],\ \left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]\right), \tag{S7}$$

$$\frac{d[\mathrm{PQ}]}{dt} = 0{,}5\sigma_{bf} k_{\mathrm{Q}}\left([\mathrm{PQ}],\ [\mathrm{Pc}],\ \left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]\right) + 0{,}5k_{\mathrm{OX1}}([\mathrm{PQ}]_0 - [\mathrm{PQ}])[\mathrm{O}_2] + k_{\mathrm{BQ}}([\mathrm{PQ}]_0 - [\mathrm{PQ}])[\mathrm{PQ_B}] - \\ - [\mathrm{PQ}]\,[\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}]\left\{k_{\mathrm{NQ}}[\mathrm{NH}] + 0{,}5k_{\mathrm{FQ}}([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}]) + k_{\mathrm{QB}}([\mathrm{PQ_B}]_0 - [\mathrm{PQ_B}])\right\}, \tag{S8}$$

$$\left[1 + \frac{K_{\mathrm{o}} B_{\mathrm{o}}}{(K_{\mathrm{o}} + [\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}])^2}\right] \frac{d\,[\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}]}{dt} = -[\mathrm{PQ}] \cdot [\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}] \cdot \left\{k_{\mathrm{NQ}} \cdot [\mathrm{NH}] + k_{\mathrm{FQ}} \cdot ([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}]) + \right. \\ \left. + L_2\left(\left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]\right) \cdot k_{\mathrm{P680}} \cdot \left([\mathrm{P}_{680}]_0 - \left[\mathrm{P}_{680}^{+}\right]\right)\right\} + k_{\mathrm{NH}} \cdot [\mathrm{H}_{\mathrm{o}}^{+}] \cdot \left([\mathrm{N_0}] - [\mathrm{N}^{+}] - [\mathrm{NH}]\right) - \\ - k_{\mathrm{N^-}} \cdot [\mathrm{NH}] + k_{\mathrm{FO}} \cdot [\mathrm{O}_2] \cdot ([\mathrm{Fd}]_0 - [\mathrm{Fd}]) + k_{\mathrm{CC}}([\mathrm{NH}],\ [\mathrm{ATP}]) + \\ + J_{\mathrm{cell}}(t) - J_{\mathrm{pass}}(t) - ([\mathrm{ADN}] - [\mathrm{ATP}]) \cdot J_{\mathrm{ATP}}(t), \tag{S9}$$

$$\left[1 + \frac{K_{\mathrm{i}} B_{\mathrm{i}}}{\left(K_{\mathrm{i}} + \left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]\right)^2}\right] \frac{d\left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]}{dt} = k_{\mathrm{H_2O}} \cdot \left[\mathrm{P}_{680}^{+}\right] + 2 \cdot \sigma_{bf} \cdot k_{\mathrm{PQ}}\left([\mathrm{PQ}],\ [\mathrm{Pc}],\ \left[\mathrm{H}_{\mathrm{i}}^{+}\right]\right) - \\ - J_{\mathrm{pass}}(t) - ([\mathrm{ADN}] - [\mathrm{ATP}]) \cdot J_{\mathrm{ATP}}(t). \tag{S10}$$

В уравнениях (S9), (S10) совокупность параметров модели K_{i}, K_{o} и B_{i}, B_{o} характеризуют буферные свойства системы. Здесь K_{i}, K_{o} — константы равновесия для реакции связывания протонов буферными группами, находящимися соответственно внутри и снаружи тилакоидов мембраны; B_{i}, B_{o} — концентрации этих буферных групп. Выбор этих констант обоснован в работах [Vershubskii et al., 2011].

Таблица 1. Характерные времена промежуточных окислительно-восстановительных реакций при переносе электрона по фотосинтетической цепи электронного транспорта [Вершубский и др., 2025]

Стадия переноса электрона	Эффективная константа скорости	Характерное время, $\tau_{1/2}$ (с)	
		модель	эксперимент
$H_2O \rightarrow P_{680}$	k_{H2O}	10^{-4}	10^{-6}–$6 \cdot 10^{-4}$
$P_{680} \rightarrow PQ_A$	k_{PA680}	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
$PQ_A \rightarrow PQ_B$	k_{AB}	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$P_{700} \rightarrow Fd$	$k_{\mathrm{Pc}} k_{\mathrm{P700}}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}–$7 \cdot 10^{-1}$
$Fd \rightarrow NADP$	k_{FN}, k_{NH}	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-4}$–10^{-2}
$Fd \rightarrow PQ$	k_{FQ}	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}–$7 \cdot 10^{-1}$
$Fd \rightarrow O_2$	k_{O2}	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$–$7 \cdot 10^{-1}$
$PQ_B \rightarrow PQ$	k_{BQ}	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Стехиометрические коэффициенты $\omega_1 = \frac{14}{3}$ и $\omega_2 = \frac{3}{2}$ характеризуют перенос протонов через АТР-синтазу и расход АТР и NADPH в реакциях ЦКБ. Параметр L_1 и функция $L_2(\mathrm{pH_i})$ описывают количество квантов света, попадающих в единицу времени к реакционным центрам P_{700} и P_{680} соответственно. Величины, отмеченные нижним индексом 0, суть максимальные концентрации соответствующих переменных. $[N]_0$ и [ADN] — суммарные концентрации всех форм NADP и адениновых нуклеотидов соответственно. Константа σ_{bf} — поверхностная плотность b_6f-комплексов в мембране; k_{H2O}, k_{P680}, k_{PQ}, k_{Pc}, k_{P700}, k_{FQ}, k_{FO}, k_{FN}, k_{NH}, k_{N^-}, k_{CC} и k_{NQ} — эффективные константы скоростей реакций, показанных на рис. 1. Значения ключевых констант скоростей реакций приведены в таблице 1.

Для моделирования процессов нефотохимического тушения константа L_2, характеризующая число квантов света, попадающих в единицу времени к P_{680}, была задана в виде функции $L_2(\mathrm{pH_i})$, зависящей от величины $\mathrm{pH_i}$ [Вершубский и др., 2025]. Таким способом мы учитывали, что при закислении люмена происходит ослабление фотохимической активности ФСII. Функция $L_2(\mathrm{pH_i})$ имеет следующий вид:

$$L_2(\mathrm{pH_i}) = \begin{cases} \dfrac{L_0}{2}\left[(1 - L_{\min})\left[2 - e^{-k[\mathrm{pH_i} - \mathrm{pK}]}\right] + 2L_{\min}\right], & \mathrm{pH_i} > \mathrm{pK}, \\ \dfrac{L_0}{2}\left[(1 - L_{\min})e^{k[\mathrm{pH_i} - \mathrm{pK}]} + 2L_{\min}\right], & \mathrm{pH_i} \leqslant \mathrm{pK}. \end{cases} \tag{S11}$$

Константы k, L_0 и $L_{\min}$ — параметры модели. Зависимость $L_2(\mathrm{pH_i})$ от $\mathrm{pH_i}$ имеет сигмоидный вид, описывая уменьшение L_2 в интервале от pH = 8 (где $L_2 = L_0$) до pH = 4 (где $L_2 = L_0L_{\min}$).

Потребление NADP и АТР в ЦКБ описывается в обобщенной форме функцией, предложенной ранее [Vershubskii et al., 2011]:

$$k_{\mathrm{CBC}}([\mathrm{NH}], [\mathrm{ATP}]) = \left(\frac{k^s_{\min} - k^s_{\max}}{1 + \exp\left\{\frac{\mathrm{pH_o} - X_0}{\Delta X}\right\}} + k^s_{\max}\right) \cdot \frac{[\mathrm{ATP}] \cdot [\mathrm{NH}]}{k^s_2 + k^s_3[\mathrm{ATP}] + k^s_4[\mathrm{NH}] + k^s_5[\mathrm{ATP}] \cdot [\mathrm{NH}]}. \tag{S12}$$

Первый множитель в формуле (S12) является функцией Больцмана, феноменологически описывающей pH-зависимую активацию ферментов ЦКБ за счет фотоиндуцированного защелачивания стромы. При его выборе мы исходили из литературных данных о влиянии pH стромы на активность цикла ЦКБ [Вершубский и др., 2025].

В качестве функции $J_{\mathrm{ATP}}(t)$ была использована функция, описывающая поток протонов через АТР-синтазу:

$$J_{\mathrm{ATP}}(t) = J_0 \frac{[\mathrm{H^+_o}]\left(10^{\Delta\mathrm{pH}} - 1\right)}{\alpha + [\mathrm{H^+_o}]\left(10^{\Delta\mathrm{pH}} + \beta\right)}. \tag{S13}$$

J_0 — нормировочный коэффициент. Коэффициенты α и β в уравнении (S13) определяются значением $\mathrm{pK_A}$ протонируемой группы и соотношением эффективных констант скоростей k_1 и k_{-1}: $\alpha = 10^{-\mathrm{pK_A}}\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right)$ и $\beta = \frac{k_2}{k_1}$. Константы k_1 и k_2 характеризуют эффективные скорости переноса ионов водорода к A^- с внутренней и внешней сторон тилакоидной мембраны соответственно. Учитывая, что кислотные группы A^- ротора АТР-синтазы могут находиться в разных положениях относительно мембранной субъединицы a, значения констант k_1 и k_2, вообще говоря, могут различаться. Отметим, что отношение $\beta = \frac{k_2}{k_1}$ является параметром модели, который определяет характер зависимости потока протонов от трансмембранной разности pH ($\Delta\mathrm{pH} = \mathrm{pH_{in}} - \mathrm{pH_{out}}$). При определенных значениях параметров α и β зависимость $J_{\mathrm{ATP}}(t)$ от ΔpH имеет вид сигмоиды, что отражает пороговый характер работы АТР-синтазы. Более подробное обоснование выбора функций, описывающих трансмембранные потоки протонов, приведено в [Vershubskii et al., 2011].

Значения эффективных констант скоростей, характеризующих различные стадии переноса электрона по НЭТ от водорасщепляющего комплекса ФСII к различным акцепторам ФСI, выбирали на основании литературных данных по кинетике частных реакций электронного транспорта на различных участках НЭТ. Соответствующие константы скоростей находятся в диапазонах характерных экспериментальных времен электрон-транспортных процессов. Для уточнения значений эффективных констант, использованных в нашей модели, мы сравнивали результаты расчетов с экспериментальными данными, полученными для различных фотосинтетических систем оксигенного типа (хлоропласты высших растений, цианобактерии; см. подробнее [Вершубский и др., 2025]). В качестве критерия адекватного выбора констант скоростей мы использовали согласие теоретических кривых с экспериментальными значениями скорости переноса электронов на участке между ФСII и ФСI, а также значений pH внутритилакоидного пространства (pH_i) и pH стромы (pH_o) в метаболических состояниях 3 (условия интенсивного синтеза АТР) и 4 (состояние фотосинтетического контроля).

Реакционный центр P_{680} отдает электрон молекуле пластохинона PQ_A, связанного с ФСII. Восстановленная молекула PQ_A отдает электрон вторичному пластохинону PQ_B ($PQ_A^- PQ_B \rightarrow$ $\rightarrow PQ_A PQ_B^-$). Пластосемихинон PQ_B^- остается плотно связанным с Q_B-сайтом до тех пор, пока второй электрон, донированный PQ_A^-, обеспечивает двойное восстановление вторичного хинона ($PQ_A^- PQ_B^- \rightarrow PQ_A PQ_B^=$) и протонирование $PQ_B^=$ за счет поглощения из двух протонов из стромы ($PQ_B^= + 2H^+_{out} \rightarrow PQ_B H_2$). Скорость переноса электрона от PQ_A^- к вторичному хинону PQ_B зависит от его окислительно-восстановительного состояния. При pH 6,5 постоянная времени окисления PQ_A^- составляла 0,2–0,4 мс со связанным PQ_B и 0,6–0,8 мс со связанным PQ_B^-. Когда Q_B-сайт свободен, молекула PQ из пула пластохинона должна сначала связываться, характерное время переноса электрона от PQ_A^- к PQ_B и образования $PQ_B H_2$ составляет около 2–3 мс. Восстановленная молекула $PQ_B H_2$ диссоциирует от ФСII в обмен на окисленную молекулу PQ пластохинонового пула.

В данной работе введены две новые переменные — концентрации окисленных первичных и вторичных хинонов ($[PQ_A]$, $[PQ_B]$), последовательно получающие электроны от ФСII и передающие их молекулам пластохинонового пула. Для учета этих процессов использованная ранее система уравнений (S1)–(S10) была расширена за счет добавления уравнений, описывающих поведение переменных $[PQ_A]$ и $[PQ_B]$, связанных с уравнением для переменной $\left[P^+_{680}\right]$ — концентрацией окисленных центров P_{680} (первичный донор электронов в ФСII):

$$\frac{d\left[P^+_{680}\right]}{dt} = L_2\left(\left[H^+_i\right]\right) \cdot k_{P680A} \cdot [H^+_o] \cdot [PQ_A] \cdot \left([P_{680}]_0 - \left[P^+_{680}\right]\right) - k_{H_2O} \cdot \left[P^+_{680}\right], \tag{S14}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[PQ_A]}{dt} = {} & k_{QA} \cdot ([PQ_A]_0 - [PQ_A]) \cdot [PQ_B] + k_{AP680} \cdot ([PQ_A]_0 - [PQ_A]) \cdot \left[P^+_{680}\right] - \\ & - L_2\left(H^+_i\right) \cdot k_{P680A} \cdot \left([P_{680}]_0 - \left[P^+_{680}\right]\right) \cdot [PQ_A],\end{aligned} \tag{S15}$$

$$\begin{aligned}\frac{d[PQ_B]}{dt} = {} & k_{QB} \cdot [H^+_o] \cdot ([PQ_B]_0 - [PQ_B]) \cdot [PQ] - 0{,}5 \cdot k_{QA} \cdot ([PQ_A]_0 - [PQ_A]) \cdot [PQ_B] - \\ & - k_{BQ} \cdot ([PQ]_0 - [PQ]) \cdot [PQ_B].\end{aligned} \tag{S16}$$

В уравнениях (S15) и (S16) переменные $[PQ_A]$ и $[PQ_B]$ суть относительные концентрации окисленных хинонов, связанных с ФСII, [PQ] — относительная концентрация окисленного PQ пула. Постоянные величины k_{QA}, k_{QB} и k_{P680A} — эффективные константы скоростей соответствующих реакций. Константы k_{BQ} и k_{AP680} обозначают соответствующие им обратные реакции. Константы, отмеченные нижним индексом 0, суть максимальные концентрации соответствующих переменных.

Список литературы (References)

Вершубский А. В., Невьянцев С. М., Тихонов А. Н. Моделирование электронного и протонного транспорта в мембранах хлоропластов с учетом тиоредоксин-зависимой активации цикла Кальвина – Бенсона и АТР-синтазы // Биологические мембраны. — 2018. — Т. 35, № 2. — С. 87–103.

Vershubskii A. V., Nevyantsev S. M., Tikhonov A. N. Modeling of electron and proton transport in chloroplast membranes with regard to thioredoxin-dependent activation of the Calvin – Benson cycle and ATP synthase // Biochem. (Moscow), Suppl. Series A: Membr. Cell. Biol. — 2018. — Vol. 12, No. 3. — P. 287–302. (Original Russian paper: *Vershubskii A. V., Nevyantsev S. M., Tikhonov A. N.* Modelirovanie elektronnogo i protonnogo transporta v membranah khloroplastov s uchetom tioredoksin-zavisimoy aktivacii cikla Kalvina – Bensona i ATP-sintazy // Biologicheskie membrany. — 2018. — Vol. 35, No. 2. — P. 87–103.)

Вершубский А. В., Приклонский В. И., Тихонов А. Н. Оксигенный фотосинтез: индукция флуоресценции хлорофилла *a* и регуляция электронного транспорта в тилакоидных мембранах in silico // Биологические мембраны. — 2025. — Т. 42, № 1. — С. 3–19.

Vershubskii A. V., Priklonskii V. I., Tikhonov A. N. Oxygenic photosynthesis: induction of chlorophyll *a* fluorescence and regulation of electron transport in thylakoid membranes in silico // Biochemistry (Moscow), Suppl. Series A: Membr. Cell Biol. — 2024. — Vol. 18, No. 6. — P. 324–338. (Original Russian paper: *Vershubskii A. V., Priklonskii V. I., Tikhonov A. N.* Oksigenniy fotosintez: indukcia fluorescencii khlorofilla *a* i regulacia elektronnogo transporta v tilakoidnych membranach in silico // Biologicheskie membrany. — 2025. — Vol. 42, No. 1. — P. 3–19.)

Вершубский А. В., Тихонов А. Н. pH-зависимая регуляция электронного и протонного транспорта в хлоропластах in situ и in silico // Биологические мембраны. — 2019. — Т. 36, № 4. — С. 242–254.

Vershubskii A. V., Tikhonov A. N. pH-dependent regulation of electron and proton transport in chloroplasts in situ and in silico // Biochem. (Moscow), Suppl. Series A: Membr. Cell. Biol. — 2020. — Vol. 14, No. 2. — P. 154–165. (Original Russian paper: *Vershubskii A. V., Tikhonov A. N.* pH-zavisimaya regulatsia elektronnogo i protonnogo transporta v khloroplastah in situ i in silico // Biologicheskie membrany. — 2019. — Vol. 36, No. 4. — P. 242–254.)

Вершубский А. В., Тихонов А. Н. Оптимизация оксигенного фотосинтеза: pH-регуляция электронного транспорта в хлоропластах in silico // Биологические мембраны. — 2025. — Т. 42, № 3. — С. 167–184.

Vershubskii A. V., Tikhonov A. N. Optimizing oxygenic photosynthesis: pH-regulation of electron transport in chloroplasts in silico // Biochem. (Moscow), Suppl. Series A: Membr. Cell. Biol. — 2025. — Vol. 19, No. 3. — P. 278–292. (Original Russian paper: *Vershubskii A. V., Tikhonov A. N.* Optimizacia oksigennogo fotosinteza: pH-regulacia elektronnogo transporta v khloroplastah in silico // Biologicheskie membrany. — 2025. — Vol. 42, No. 3. — P. 167–184.)

Маринин Н. А., Сусличенко И. С., Тихонов А. Н. Регуляция электронного транспорта в хлоропластах: индукционные процессы в листьях растений рода Cucumis // Биофизика. — 2025. — Т. 70, № 1. — С. 59–71.

Marinin N. A., Suslichenko I. S., Tikhonov A. N. Regulation of electron transport in chloroplasts: induction processes in the leaves of the genus Cucumis // Biophysics. — 2025. — Vol. 70, No. 1. — P. 51–62. (Original Russian paper: *Marinin N. A., Suslichenko I. S., Tikhonov A. N.* Regulacia elektronnogo transporta v khloroplastah: indukcionnye processy v listyah rasteniy roda Cucumis // Biofizika. — 2025. — Vol. 70, No. 1. — P. 59–71.)

Романовский Ю. М., Тихонов А. Н. Молекулярные преобразователи энергии живой клетки. Протонная АТФ-синтаза — вращающийся молекулярный мотор // Успехи физических наук. — 2010. — Т. 180, № 9. — С. 931–956.

Romanovsky Yu. M., Tikhonov A. N. Molecular energy transducers of the living cell. Proton ATP synthase: a rotating molecular motor // Physics Usp. — 2010. — Vol. 53, No. 9. — P. 893–914. (Original Russian paper: *Romanovsky Yu. M., Tikhonov A. N.* Molekularnye preobrazovateli zhivoy kletki. Protonnaya ATF-sintaza — vrashayushiysa molekuliarniy motor // Uspekhi fizichaskikh nauk. — 2010. — Vol. 180, No. 9. — P. 931–956.)

Штирбет А., Ризниченко Г. Ю., Рубин А. Б., Говинджи Г. Моделирование кинетики флуоресценции хлорофилла *a*: связь с фотосинтезом // Биохимия. — 2014. — Т. 79, № 4. — С. 379–412.

Stirbet A., Riznichenko G. Yu., Rubin A. B., Govindjee G. Modeling chlorophyll *a* fluorescence transient: relation to photosynthesis // Biochemistry (Moscow). — 2014. — Vol. 79, No. 4. — P. 291–323. (Original Russian paper: *Stirbet A., Riznichenko G. Yu., Rubin A. B., Govindjee G.* Modelirovanie kinetiki fluorescencii khlorofilla *a*: sviaz s fotosintezom // Biokhimia. — 2014. — Vol. 79, No. 4. — P. 379–412.)

Allen J. F. Cyclic, pseudocyclic and noncyclic photophosphorylation: New links in the chain // Trends Plant. Sci. — 2003. — Vol. 8. — P. 15–19.

Allen J. F. Protein phosphorylation in regulation of photosynthesis // Biochim. Biophys. Acta. — 1992. — Vol. 1098. — P. 275–335.

Andersson I. Catalysis and regulation in Rubisco // J. Exp. Bot. — 2008. — Vol. 59. — P. 1555–1568.

Asada K. The water-water cycle in chloroplasts: Scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. — 1999. — Vol. 50. — P. 601–639.

Balsera M., Schurman P., Buchanan B. B. Redox regulation in chloroplasts // Chloroplasts: Current Research and Future Trends / ed. by H. Kirchhoff. — Norfolk, UK: Caister Acad. Press, 2016. — P. 187–207.

Bendall D. S., Manasse R. S. Cyclic photophosorylation and electron transport // Biochim. Biophys. Acta. — 1995. — Vol. 1229. — P. 23–38.

Blankenship R. E. Molecular mechanisms of photosynthesis. – Malden, MA: Blackwell Science Inc., 2002.

Buchanan B. B. Role of light in the regulation of chloroplast enzymes // Ann. Rev. Plant Physiol. — 1980. — Vol. 31. — P. 341–374.

Buchanan B. B. The ferredoxin/thioredoxin system: a key element in the regulatory function of light in photosynthesis // Bioscience. — 1984. — Vol. 34. — P. 378–383.

Cruz J. A., Avenson T. J., Kanazawa A., Takizawa K., Edwards G. E., Kramer D. M. Plasticity in light reactions of photosynthesis for energy production and photoprotection // J. Exp. Bot. — 2004. — Vol. 56. — P. 395–406.

Demmig-Adams B., Koh S.-C., Cohu C. M. Non-photochemical fluorescence quenching in contrasting plant species and environments // Non-photochemical quenching and energy dissipation in plants, algae and cyanobacteria. — Springer, 2014. — P. 531–552.

Edwards G., Walker D. C3, C4: mechanisms, and cellular and environmental regulation of photosynthesis. — Berkeley: University of California Press, 1983.

Foyer C. H., Noctor G. Oxygen processing in photosynthesis: regulation and signaling // New Phytol. — 2000. — Vol. 146. — P. 359–388.

Haehnel W. Photosynthetic electron transport in higher plants // Annu. Rev. Plant Physiol. — 1984. — Vol. 35. — P. 659–693.

Heldt H. W., Werdan K., Milivancev M., Geller G. Alkalization of the chloroplast stroma caused by light-dependent proton flux into the thylakoid space // Biochim. Biophys. Acta. — 1973. — Vol. 314. — P. 224–241.

Horton P. Optimization of light harvesting and photoprotection: molecular mechanisms and physiological consequences // Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biol. Sciences. — 2012. — Vol. 367, No. 1608. — P. 3455–3465.

Järvi S., Gollan P. J., Aro E. M. Understanding the roles of the intrathylakoid lumen in photosynthetic regulation // Frontiers Plant Science. — 2013. — Vol. 4. — Article 434.

Johnson M. P. Structure, regulation and assembly of the photosynthetic electron transport chain // Nat. Rev.Mol. Cell Biol. — 2025. — Vol. 26. — P. 667–690.

Joliot P., Joliot A. Cyclic electron transfer in plant leaf // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2002. — Vol. 99. — P. 10209–10214.

Junge W., McLaughlin S. The role of fixed and mobile buffers in the kinetics of proton movement // Biochim. Biophys. Acta. — 1987. — Vol. 890, No. 1. — P. 1–5.

Junge W., Nelson N. ATP synthase // Annu. Rev. Biochem. — 2015. — Vol. 83. — P. 631–657.

Kirchhoff H. Diffusion of molecules and macromolecules in thylakoid membranes // Biochim. Biophys. Acta. — 2014. — Vol. 1837. — P. 495–502.

Kirchhoff H., Li M., Puthiyaveetil S. Sublocalization of cytochrome b_6f complexes in photosynthetic membranes // Trends Plant Sci. — 2017. — Vol. 22. — P. 574–582.

Kono M., Terashima I. Long-term and short-term responses of the photosynthetic electron transport to fluctuating light // J. Photoch. Photobiol. B. — 2014. — Vol. 137. — P. 89–99.

Kühlbrandt W. Structure and mechanisms of F-type ATP synthases // Annu. Rev. Biochem. — 2019. — Vol. 88. — P. 515–549.

Laisk A., Nedbal L., Govindjee. Photosynthesis in silico: understanding complexity from molecules to ecosystems. — Dordrecht: Springer-Verlag, 2009.

Lazár D. Modelling of light-induced chlorophyll *a* fluorescence rise (O-J-I-P transient) and changes in 820 nm-transmittance signal of photosynthesis // Photosynthetica. — 2009. — Vol. 47. — P. 483–498.

Mehler A. H. Studies on reactions of illuminated chloroplasts: I. Mechanism of the reduction of oxygen and other hill reagents // Arch. Biochem. Biophys. — 1951. — Vol. 33. — P. 65–77.

Murchie E. H., Ruban A. V. Dynamic non-photochemical quenching in plants: from molecular mechanism to productivity // The Plant J. — 2020. — Vol. 101. — P. 885–896.

Nikkanen L., Rintamaki E. Chloroplast thioredoxin systems dynamically regulate photosynthesis in plants // Biochem. — 2019. — Vol. 476. — P. 1159–1172.

Ruban A. V. Nonphotochemical chlorophyll fluorescence quenching: mechanism and effectiveness in protecting plants from photodamage // Plant Physiol. — 2016. — Vol. 170. — P. 1903–1916.

Rubin A., Riznichenko G. Mathematical biophysics. — New York: Springer-Verlag, 2014.

Rumberg B., Siggel U. pH changes in the inner phase of the thylakoids during photosynthesis // Naturwissenschaften. — 1969. — Vol. 56. — P. 130–132.

Shikanai T., Yamamoto H. Contribution of cyclic and pseudo-cyclic electron transport to the formation of proton motive force in chloroplasts // Mol. Plant. — 2017. — Vol. 10. — P. 20–29.

Shimakawa G., Shaku K., Miyake C. Oxidation of P_{700} in photosystem I is essential for the growth of cyanobacteria // Plant Physiol. — 2016. — Vol. 172. — P. 1443–1450.

Shinkarev V. P., Wright C. A. Oxygen evolution in photosynthesis: from unicycle to bicycle // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 1993. — Vol. 90, No. 5. — P. 1834–1838.

Skulachev V. P., Bogachev A. V., Kasparinsky F. O. Principles of bioenergetics. — Springer, 2012.

Soga N., Kinosita K. Jr., Yoshida M., Suzuki T. Kinetic equivalence of transmembrane pH and electrical potential differences on ATP synthesis // J. Biol. Chem. — 2012. — Vol. 287. — P. 9633–9639.

Staehelin L. A., Paolillo D. J. A brief history of how microscopic studies led to the elucidation of the 3D architecture and macromolecular organization of higher plant thylakoids // Photosynth. Res. — 2020. — Vol. 145. — P. 237–258.

Stirbet A., Govindjee G. The slow phase of chlorophyll *a* fluorescence induction *in silico*: Origin of the S–M fluorescence rise // Photosynth. Res. — 2016. — Vol. 130, No. 1–3. — P. 193–213.

Tikhonov A. N. Modeling electron and proton transport in chloroplasts // Chloroplasts: Current research and future trends / H. Kirchhoff (ed.). — Caister Academic Press, 2016. — P. 101–134.

Tikhonov A. N. pH-dependent regulation of electron transport and ATP synthesis in chloroplasts // Photosynth. Res. — 2013. — Vol. 116. — P. 511–534.

Tikhonov A. N. Structure-function relationships in chloroplasts: EPR study of temperature-dependent regulation of photosynthesis, an Overview // Photosynthesis: molecular approaches to solar energy conversion, advances in photosynthesis and respiration / J.-R. Shen et al. (eds.). — Cham: Springer, 2021. — Vol. 47. — P. 343–373.

Tikhonov A. N. The cytochrome b_6f complex at the crossroad of photosynthetic electron transport pathways // Plant Physiol. Biochem. — 2014. — Vol. 81. — P. 163–183.

Tikhonov A. N. The cytochrome b_6f complex: Biophysical aspects of its functioning in chloroplasts // Membrane protein complexes: structure and function / J. R. Harris, E. J. Boekema (eds.). — Singapore: Springer-Verlag, 2018. — Subcellular biochemistry. — Vol. 87. — P. 287–328.

Tikhonov A. N., Vershubskii A. V. Computer modeling of electron and proton transport in chloroplasts // Biosystems. — 2014. — Vol. 121. — P. 1–21.

Tikhonov A. N., Vershubskii A. V. Temperature-dependent regulation of electron transport and ATP synthesis in chloroplasts in vitro and in silico // Photosynth. Res. — 2020. — Vol. 146. — P. 299–329.

Trinh M. D. K., Masuda S. Chloroplast pH regulation homeostasis for the regulation of photosynthesis // Front. Plant. Sci. — 2022. — Vol. 13. — P. 919896.

Trubitsin B. V., Tikhonov A. N. Determination of a transmembrane pH difference in chloroplasts with a spin label Tempamine // J. Magnet. Reson. — 2003. — Vol. 163. — P. 257–269.

Vershubskii A. V., Kuvykin I. V., Priklonskii V. I., Tikhonov A. N. Functional and topological aspects of pH-dependent regulation of electron and proton transport in chloroplasts *in silico* // Biosystems. — 2011. — Vol. 103. — P. 164–179.

Vershubskii A. V., Trubitsin B. V., Priklonsky V. I., Tikhonov A. N. Lateral heterogeneity of the proton potential along the thylakoid membranes of chloroplasts // Biochim. Biophys. Acta. — 2017. — Vol. 1859. — P. 388–401.

Werdan K., Heldt H. W., Milivancev M. The role of pH in the regulation of carbon fixation in the chloroplast stroma. Studies on CO_2 fixation in the light and dark // Biochim. Biophys. Acta. — 1975. — Vol. 396. — P. 276–292.

Witt H. Energy conversion in the functional membrane of photosynthesis. Analysis by light pulse and electric pulse methods // Biochim. Biophys. Acta. — 1979. — Vol. 505. — P. 355–427.

Wood W. H. J, MacGregor-Chatwin C., Barnett S. F. H., Mayneord G. E., Huang X., Hobbs J. K. C., Hunter N., Johnson M. P. Dynamic thylakoid stacking regulates the balance between linear and cyclic photosynthetic electron transfer // Nat. Plant. — 2018. — Vol. 4, No. 2. — P. 116–127.

Zhou J. Y., Hao D. H., Yang G. Z. Regulation of cytosolic pH: The contributions of plant plasma membrane H+-ATPases and multiple transporters // Int. J. Mol. Sci. — 2021. — Vol. 22, No. 23. — P. 12998.