



Espectroscopia 2D ultrarapida investiga la separacio de carregues en el fotosistema de les plantes

Un equip d'investigadors liderat per l'IBEC i l'ICFO ha desenvolupat i validat una nova tecnica d'espectroscopia d'electrons fotoelectroquimica per investigar la dinamica de separacio de carregues, un pas crucial de la fotosintesi, en complexos fotosintetics.

September 12, 2024

La fotosintesi es el proces mitjancant el qual alguns organismes (per exemple, plantes, algues i algunes bacteries) transformen l'energia lluminosa en energia quimica. Aquest proces comenca amb l'absorcio de llum (fotons) per part de certs pigments (principalment clorofil·la) i acaba amb un flux d'electrons que desencadena la sintesi de portadors d'energia. Un pas intermedi que encara no s'ha explorat directament, principalment porque es produeix en escales de temps ultrarapides, es l'anomenada **separacio de carregues**. Un cop el pigment absorbeix un foto, un electro s'excita a un nivell d'energia superior. Aquesta energia

addicional es transfereix a ubicacions específiques, anomenades centres de reacció, provocant que, de nou, un electro de la clorofil·la en aquests centres s'exciti i es transfereix a un altre complex (la molècula acceptora). En conseqüència, la clorofil·la es carrega positivament, cosa que significa que ha tingut lloc la separació de càrregues. Aquesta diferència de càrrega és crucial perquè estableix un flux d'electrons d'alta energia que impulsarà la resta del procés fotosintètic.

c. Per a poder desxifrar els complexos fotosintètics i idear noves estratègies fotosintètiques, és clau investigar les rutes que condueixen a la separació de càrregues. Aquest fenomen ha estat abordat recentment en un treball conjunt entre els investigadors de l'ICFO, **Dr. Luca Bolzonello** i el **Professor ICREA Niek F. van Hulst**, i l'IBEC, també en col·laboració amb l'Universitat de Padua i la Vrije Universiteit Amsterdam. L'equip ha desenvolupat i validat una nova tècnica d'Espectroscòpia Electrònica Bidimensional Fotoelectroquímica (PEC2DES, per les seves sigles en anglès), que permet investigar directament la dinàmica de la separació de càrregues en complexos fotosintètics. El seu mètode va ser presentat a ACS Applied Materials and Interfaces.

«Crec que els nostres resultats són molt significatius perquè **hem proporcionat una nova forma d'accedir directament als processos de separació de càrregues, que són crucials per entendre la fotosíntesi**», destaca el Dr. Luca Bolzonello, primer coautor de l'article. A diferència dels mètodes òptics tradicionals, PEC2DES combina de manera única la detecció fotoelectroquímica (PEC) amb l'espectroscòpia no lineal (2DES), permetent investigar l'esdeveniment de la separació de càrregues de manera selectiva i revelant pistes importants sobre les dinàmiques d'excitació i transferència de càrregues dins de sistemes fotosintètics complexos. Encara més important, aquesta tècnica pot estudiar la dinàmica ultraràpida de les excitacions dins del sistema senzillament mesurant directament el producte de la fotosíntesi, és a dir, les càrregues elèctriques que es mouen al llarg de la cadena de transport d'electrons.

Combinant PEC i 2DES per obtenir PEC2DES

Per validar el seu mètode, els investigadors van utilitzar el Complex Fotosistema I-Complex de Captació de Llum I (PSI-LHCI, per les seves sigles en anglès) com a sistema model, on l'absorció de llum per les 'clorofil·les d'antena' s'utilitza per a impulsar la separació de càrregues al centre de reacció.

Primer, van desenvolupar el sistema fotoelectroquímic (PEC) per mesurar el corrent generat pels complexos PSI-LHCI. Després, van integrar aquest sistema amb un sistema d'espectroscòpia electrònica bidimensional (2DES). **Aquesta combinació sense precedents de PEC i 2DES va donar lloc a la tècnica PEC2DES presentada al seu estudi, que per primera vegada va identificar les càrregues generades durant la separació de càrregues.**

«Els principals obstacles que vam trobar van ser la necessitat de mantenir l'estabilitat de la mostra durant llargs períodes de temps, cosa que les mesures amb 2DES sempre requereixen, i la dificultat d'interpretar el senyal PEC2DES», recorda Bolzonello. «Tot

i que vam descobrir que la tecnica es cega davant d'algunes caracteristiques ultrarapide , hem aplanat el camí per resoldre aquests problem

Perspectives futures: cap a sistemes fotosintetics artificials

L'equip acaba d'obrir la porta per rastrejar la dinamica ultrarapida dels processos de separacio de carregues amb la tecnica PEC2DES. En un futur proper, els agradaria perfeccionar la seva eina identificant i minimitzant els efectes de la barreja incoherent, un fenomen no desitjat que contamina l'objecte d'estudi, en aquest cas, la dinamica de separacio de carregues. Tambe consideren explorar l'aplicacio d'aquesta tecnica a altres complexos fotosintetics o dirigir-la a sistemes artificials on l'efecte de la barreja incoherent, la principal limitacio d'aquesta nova tecnica, es minimitzi.

Segons els investigadors, el descobriment podria utilitzar-se en dispositius biohibrids i sensors que depenen del control precis i la comprensió dels processos de transferencia d'electrons dins d'assemblatges de proteines complexos. Bolzonello tambe suggereix que una de les aplicacions prometedores de PEC2DES podria ser el disseny i l'optimitzacio e sistemes fotosintetics artificials, cosa que al seu torn podria millorar l'eficiencia de a conversio d'energia solari?

Referencia:

Manuel Lopez-Ortiz, Luca Bolzonello, Matteo Bruschi, Elisa Fresch, Elisabetta Collini, Chen Hu, Roberta Croce, Niek F. van Hulst, i Pau Gorostiza. ACS Applied Materials & Interfaces 2024 16 (33), 43451-43461. DOI: 10.1021/acsami.4c03652