

# Моделирование вертикальных электронных спектров биологических хромофоров в различном окружении

---

Ксения Бравая

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Лаборатория химической кибернетики*

# Методы расчета – изолированные хромофоры

## Расчет энергии вертикального $S_0 - S_1$ перехода

**Равновесная геометрия основного состояния**



**(PBE0/ (p-type daug)-cc-pvdz)**

**Расширенный метод MCQDPT<sub>2</sub> (aug-MCQDPT<sub>2</sub>) – построение эффективных гамильтонианов большой размерности**

**Техника построения эффективных гамильтонианов (MCQDPT<sub>2</sub>)**

**“state-specific” теория возмущений (MRMP<sub>2</sub>)**

**МКССП (sa-CASSCF)**

# Учет влияния окружения

---

*Комбинированные методы квантовой и молекулярной механики  
(КМ/ММ)*

Оптимизация геометрической  
конфигурации в основном  
электронном состоянии

- Метод внедренного кластера  
(белковое окружение)  
PBE0/cc-pvdz/AMBER
- Метод потенциала  
эффективных фрагментов  
(кластер молекул воды)  
PBE0/cc-pvdz/EFP

Расчет энергий  
вертикальных S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>  
переходов

- Метод потенциала  
эффективных фрагментов  
aug-MCQDPT2/cc-pvdz/EFP

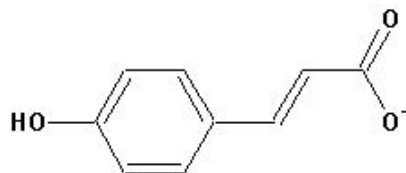


# I. Результаты – газовая фаза

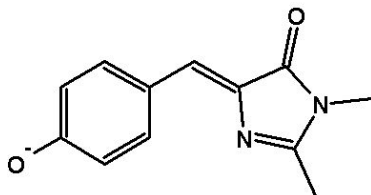
Энергии вертикальных S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> переходов, нм

	pCA <sup>-</sup>	pCT <sup>-</sup>	HBDI <sup>-</sup>	HBDI <sup>+</sup>	HBDI	PSBT
sa-CASSCF	188	375	387	309	233	459
MRMP2	240	481	507	422	349	611
MCQDPT2	407	459	494	382	465	490
aug-MCQDPT2	<b>435</b>	<b>458</b>	<b>492</b>	<b>404</b>	<b>472</b>	<b>611</b>
эксперимент	<b>430</b>	<b>460</b>	<b>479</b>	<b>406</b>	-	<b>620</b>

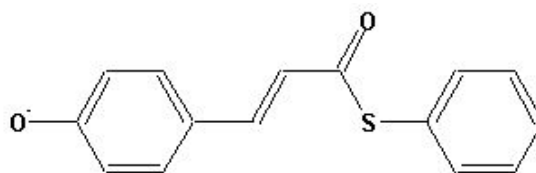
pCA<sup>-</sup> (PYP)



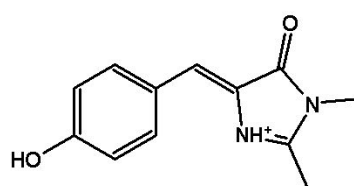
HBDI<sup>-</sup>



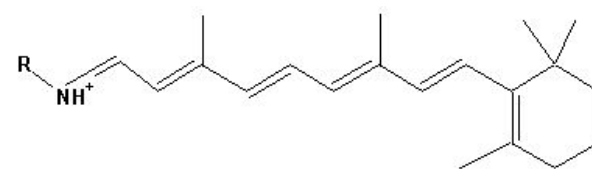
pCT<sup>-</sup> (PYP)



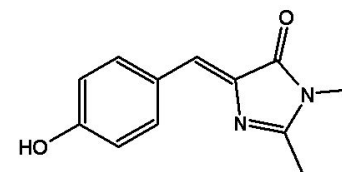
HBDI<sup>+</sup>



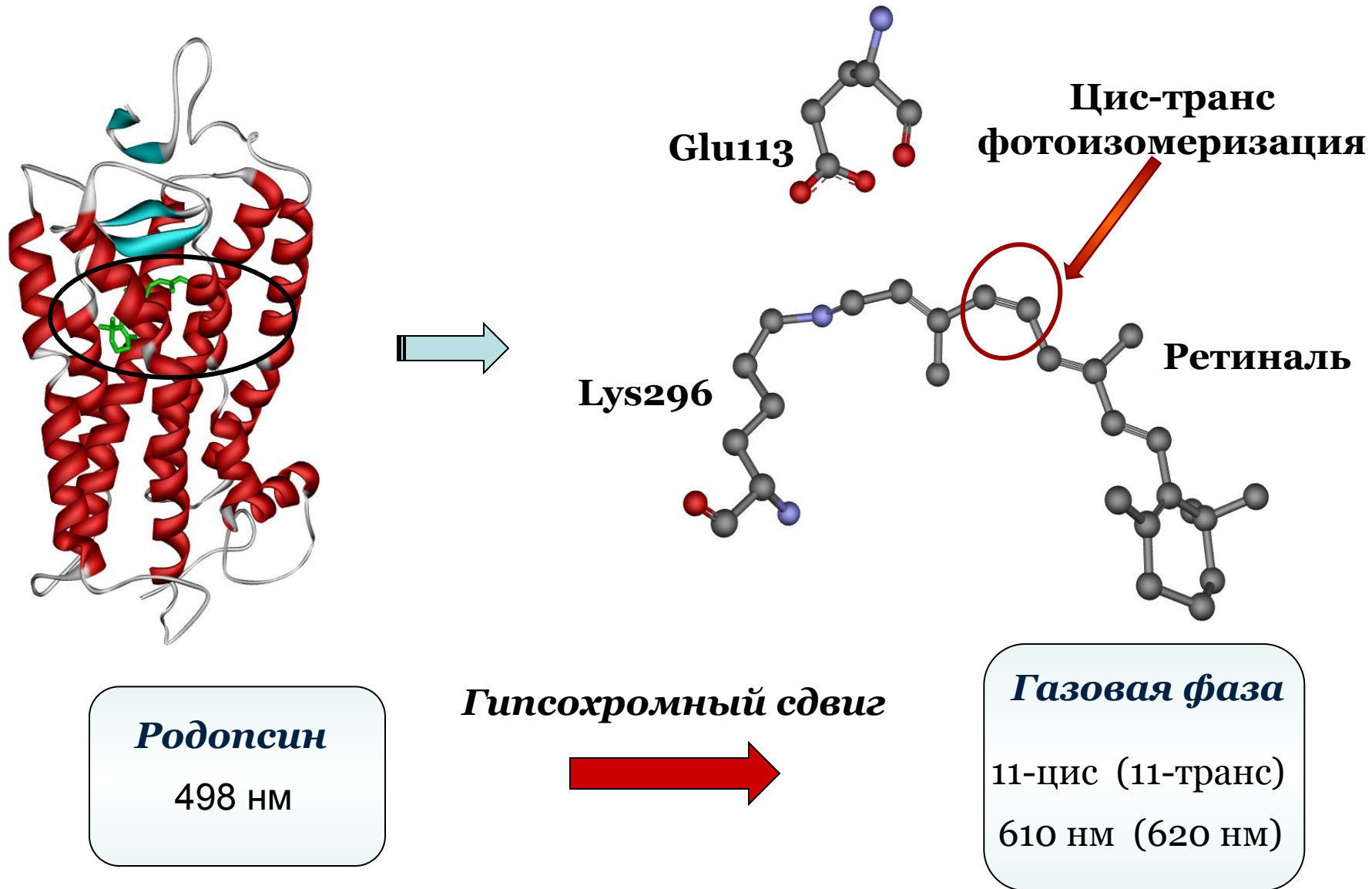
PSBT (Родопсин)



HBDI

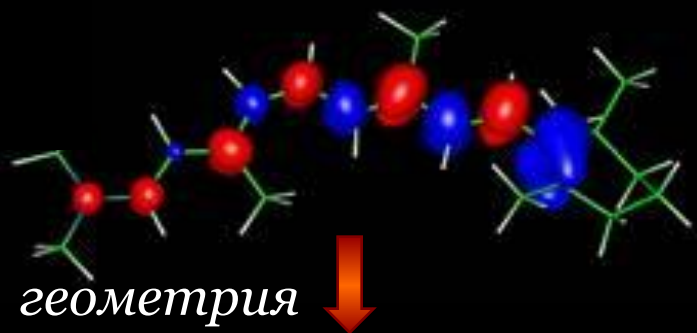


# III. Родопсин

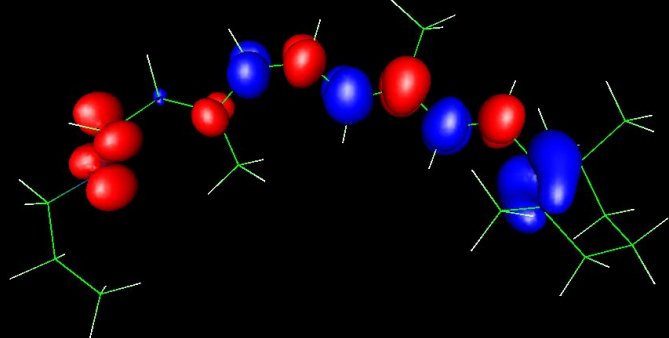


# Влияние белкового окружения

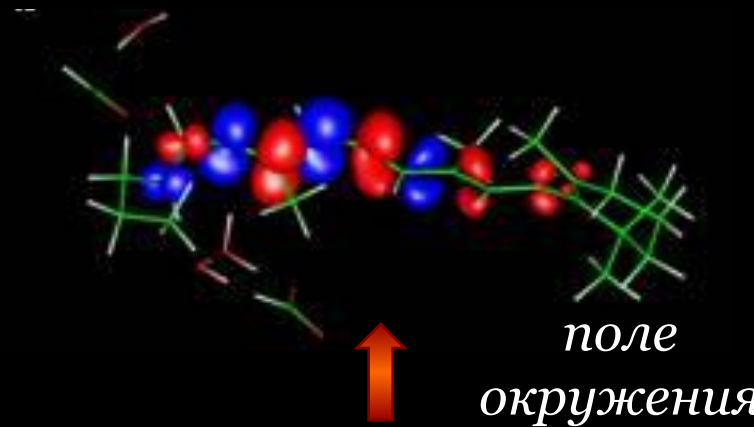
Ретиналь (газовая фаза)  
600 нм



Ретиналь (белок)  
616 нм



Родопсин: 515 нм



Ретиналь+противоион  
388 нм



Перераспределение MCQDPT<sub>2</sub> электронной плотности при S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> переходе