

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 MCQDPT₂ (aug-MCQDPT₂) – построение эффективных гамильтонианов большой размерности

Техника построения эффективных гамильтонианов (MCQDPT₂)

“state-specific” теория возмущений (MRMP₂)

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 S₀-S₁
переходов

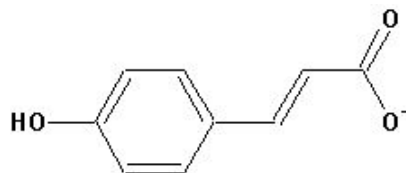
- Метод потенциала
эффективных фрагментов
aug-MCQDPT2/cc-pvdz/EFP

I. Результаты – газовая фаза

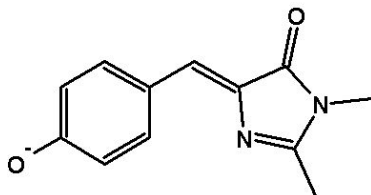
Энергии вертикальных S₀-S₁ переходов, нм

	pCA ⁻	pCT ⁻	HBDI ⁻	HBDI ⁺	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	435	458	492	404	472	611
эксперимент	430	460	479	406	-	620

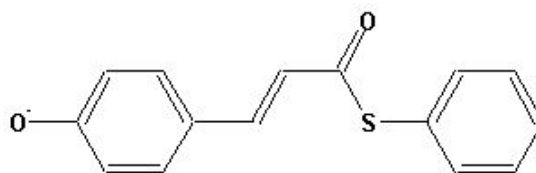
pCA⁻ (PYP)



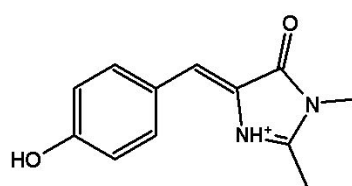
HBDI⁻



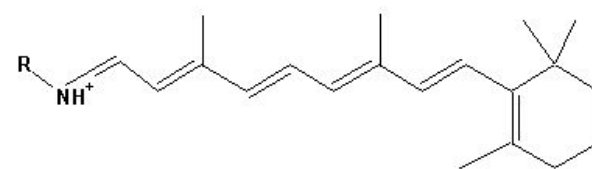
pCT⁻ (PYP)



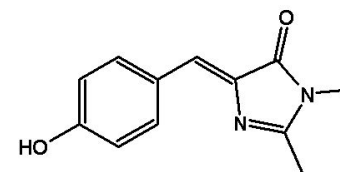
HBDI⁺



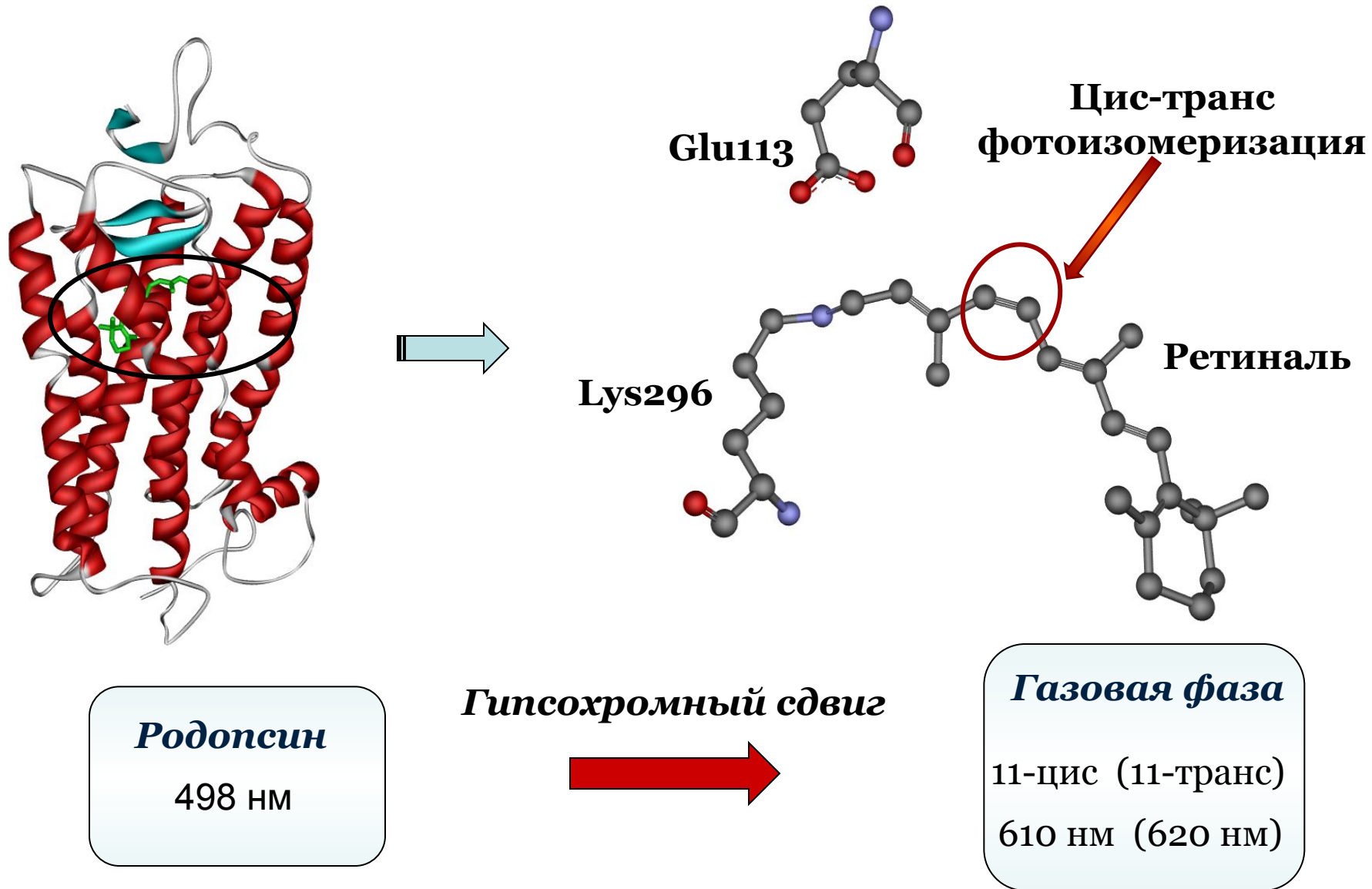
PSBT (Родопсин)



HBDI

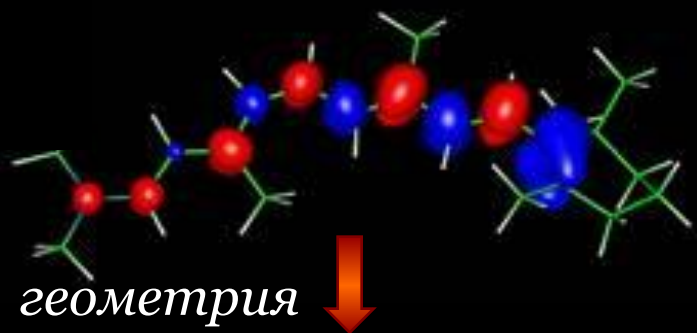


III. Родопсин

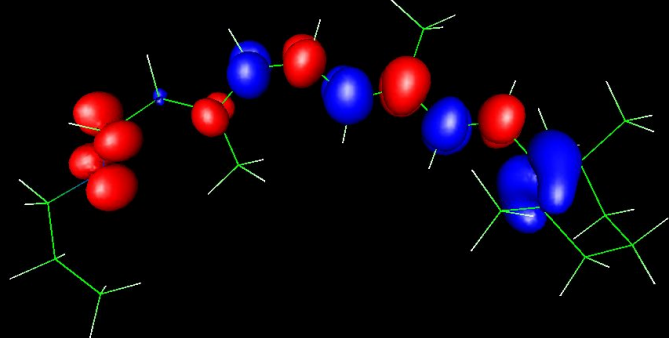


Влияние белкового окружения

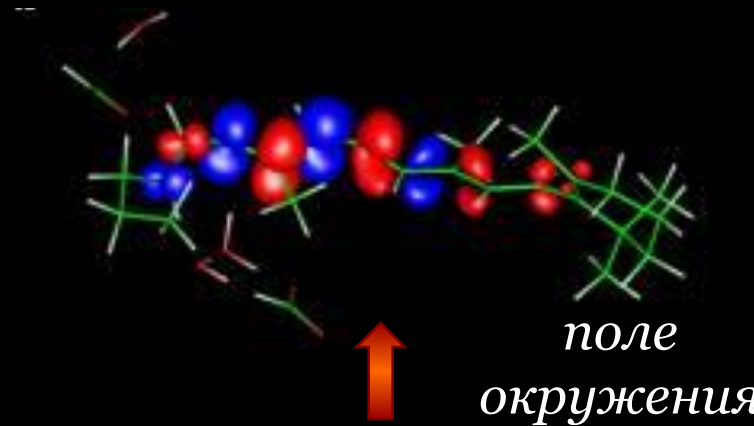
Ретиналь (газовая фаза)
600 нм



Ретиналь (белок)
616 нм



Родопсин: 515 нм



Ретиналь+противоион
388 нм



Перераспределение MCQDPT2 электронной плотности при S₀-S₁ переходе