

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

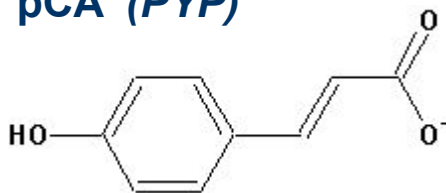
Расчет энергий
вертикальных S₀-S₁
переходов

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

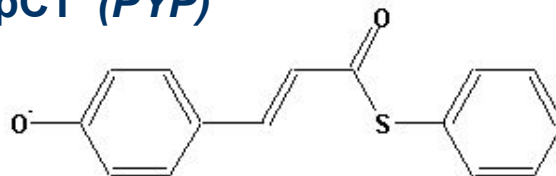
Объекты исследования

I. Хромофоры в газовой фазе

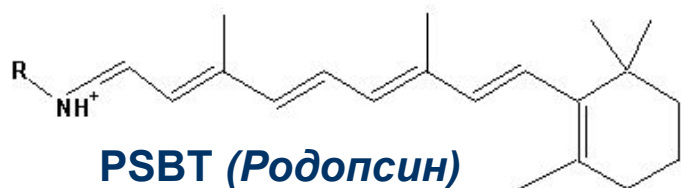
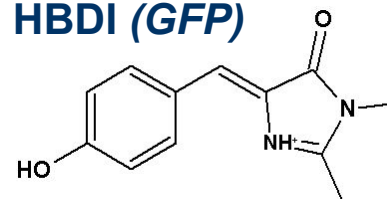
pCA⁻ (PYP)



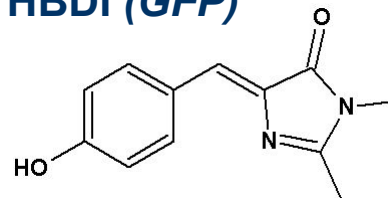
pST⁻ (PYP)



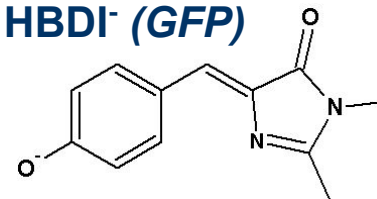
HBDI (GFP)



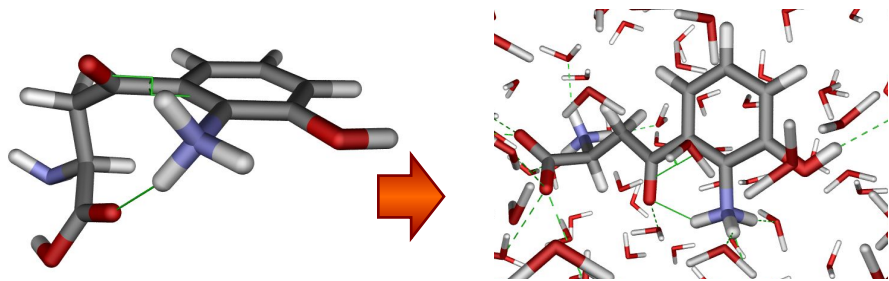
HBDI (GFP)



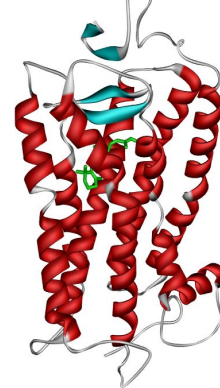
HBDI⁻ (GFP)



II. 3-ОН-кинуренин, аргпиримидин (раствор)



III. Родопсин (белковая матрица)



КМ: ~ 80 атомов

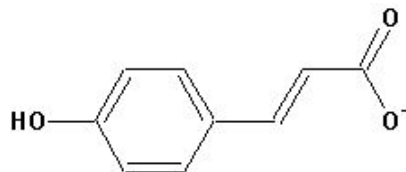
ММ: ~ 5000 атомов

I. Результаты – газовая фаза

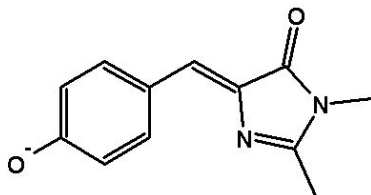
Энергии вертикальных S₀-S₁ переходов, нм

| | 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 |

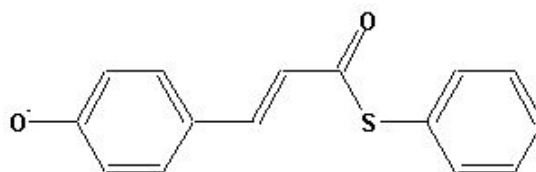
pCA⁻ (PYP)



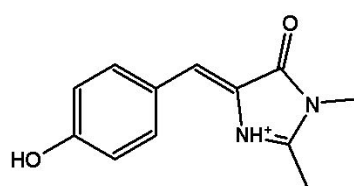
HBDI⁻



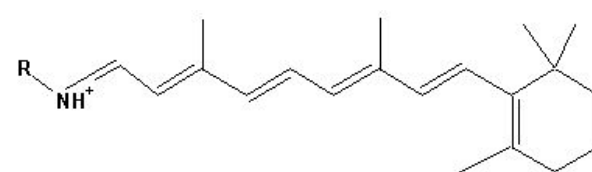
pCT⁻ (PYP)



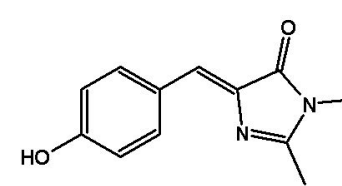
HBDI⁺



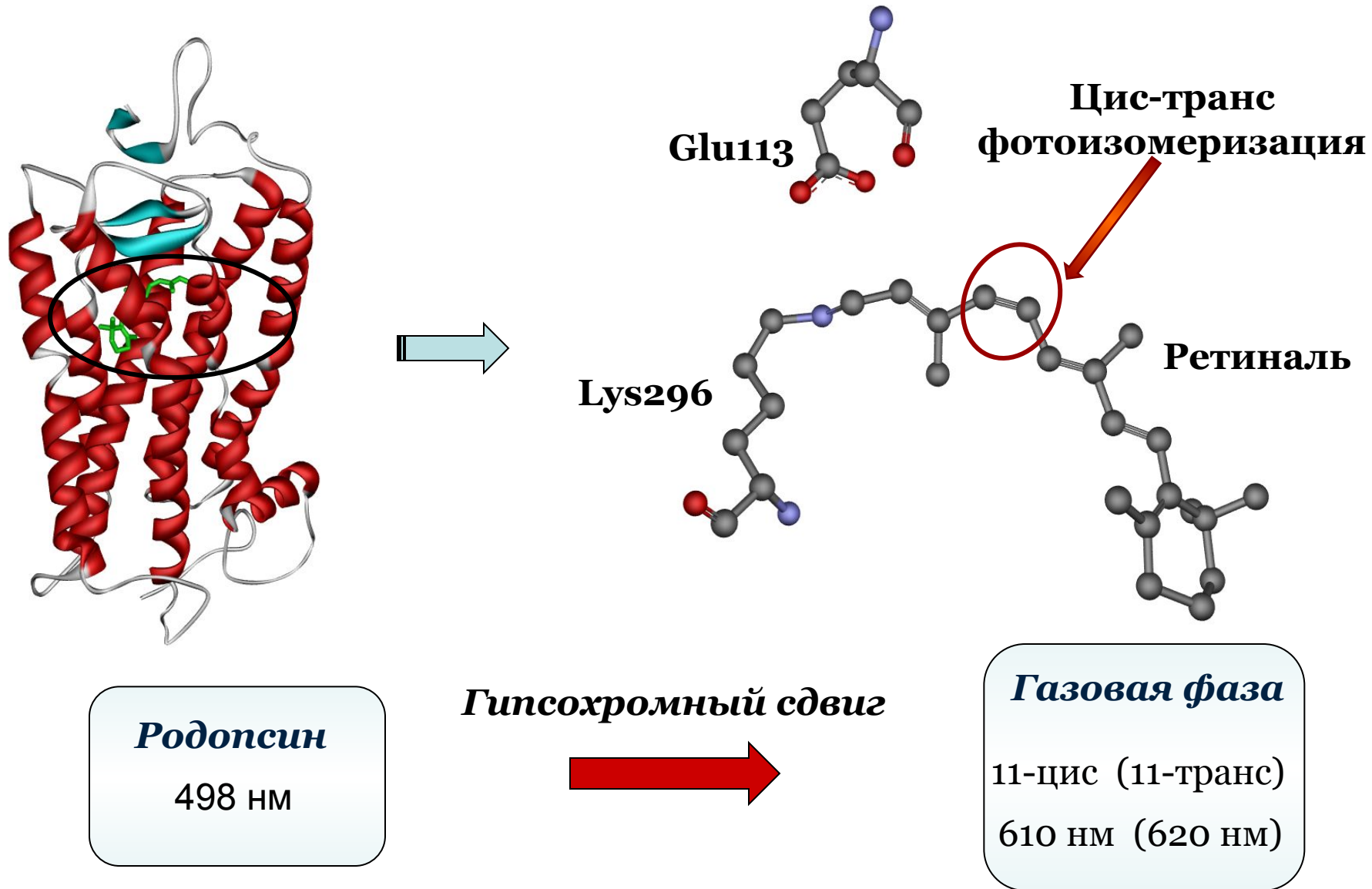
PSBT (Родопсин)



HBDI

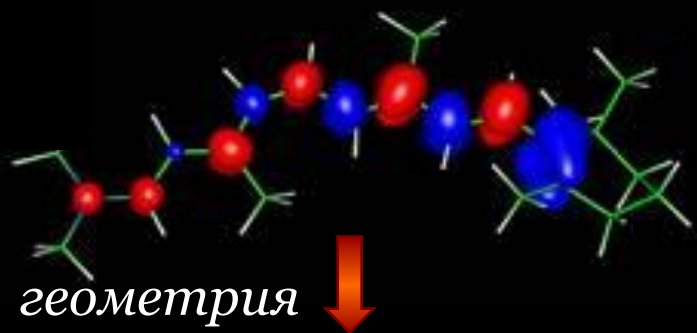


III. Родопсин

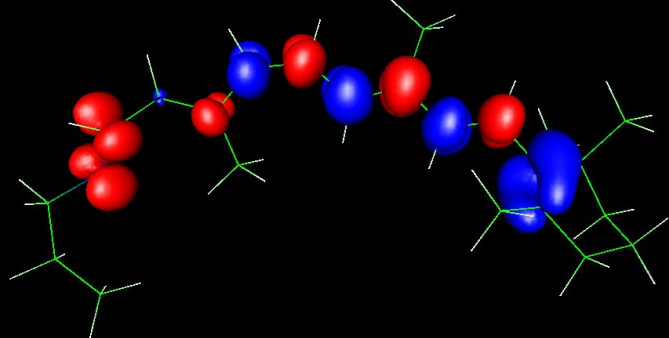


Влияние белкового окружения

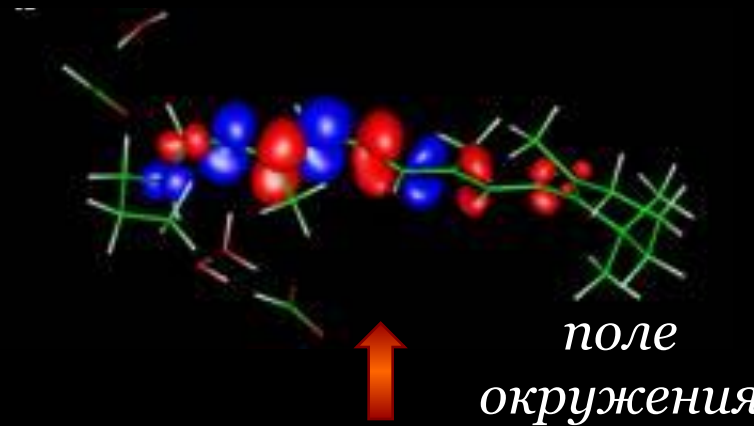
Ретиналь (газовая фаза)
600 нм



Ретиналь (белок)
616 нм



Родопсин: 515 нм



Ретиналь+противоион
388 нм



Перераспределение MCQDPT2 электронной плотности при S₀-S₁ переходе