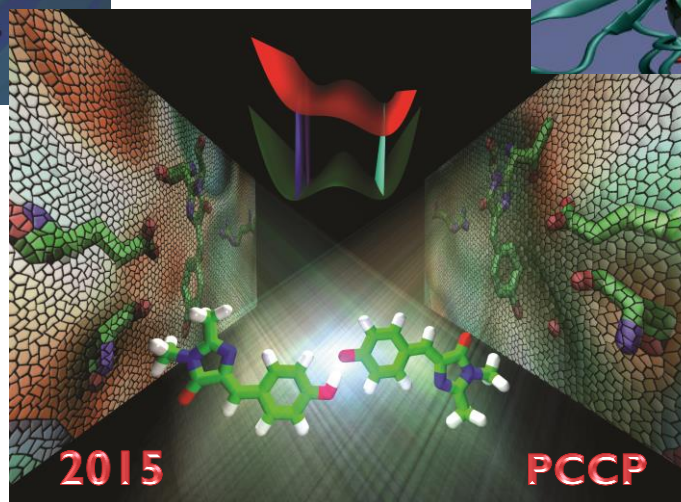
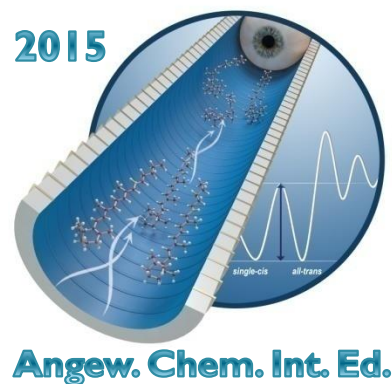
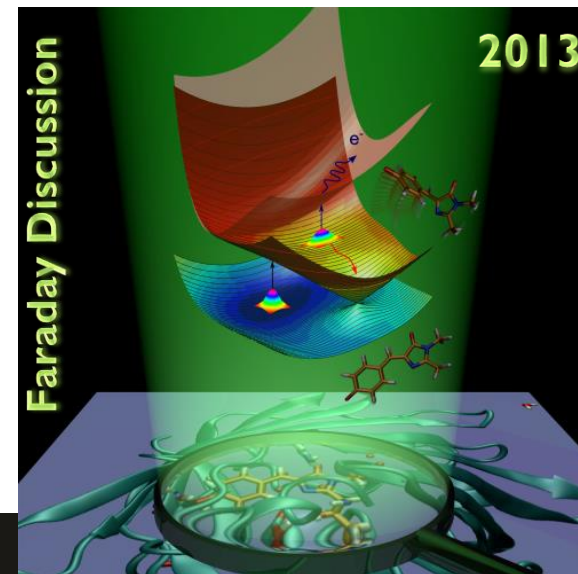
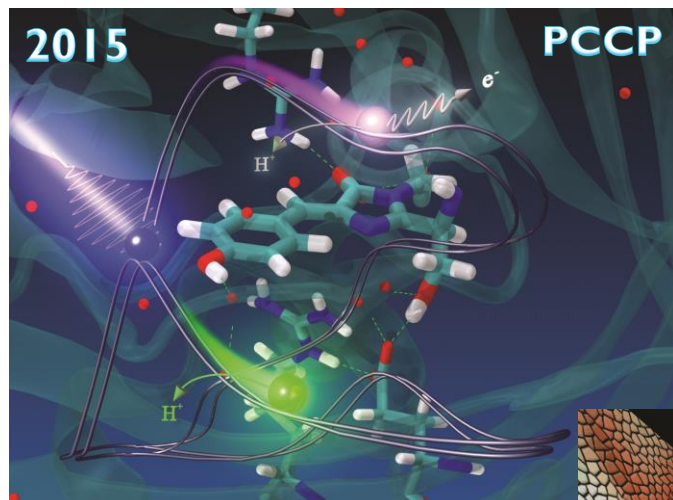


Квантовая фотохимия биомолекулярных систем

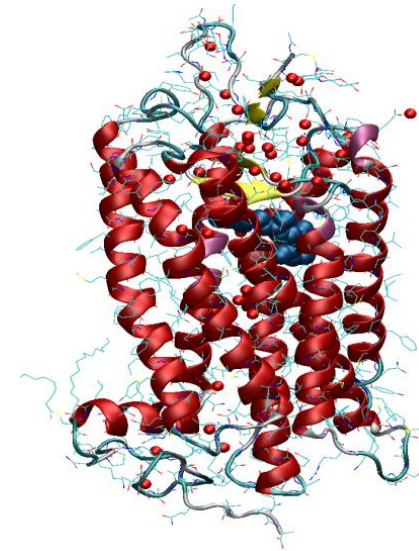


доцент, к.ф.-м.н. Боченкова Анастасия Владимировна
лаборатория квантовой фотодинамики
химический факультет МГУ



Научные направления

- **компьютерное моделирование биомолекулярных систем**
 - молекулярная динамика
 - квантовая химия высокого уровня
 - комбинированные методы
 - квантовая динамика
- разработка современных методов моделирования электронно-возбужденных биомолекулярных систем
- теоретическое исследование механизмов действия светочувствительных биосистем
- компьютерный дизайн фотоактивных биомолекулярных систем с заданными свойствами, в том числе биомиметиков



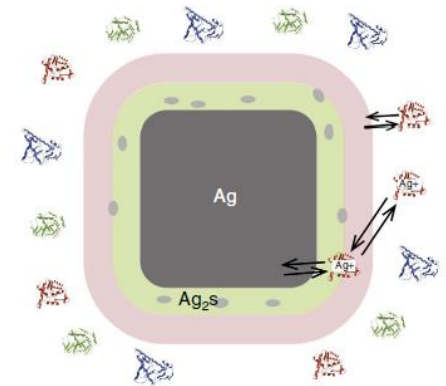
Цель - разработка новых подходов к управлению процессами поглощения, преобразования и передачи энергии в фотоактивных биосистемах и создание новых гибридных бионаноматериалов с контролируемым фотооткликом

Подходы

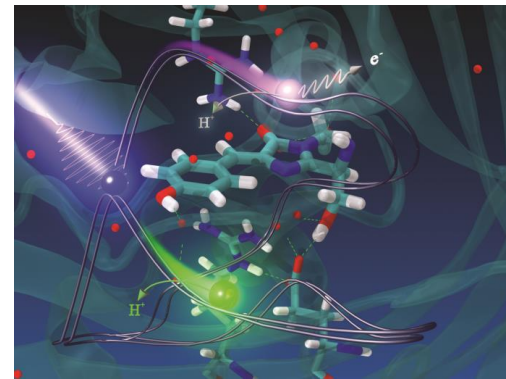
Междисциплинарные исследования на стыке физики, химии и биологии

Теория и эксперимент

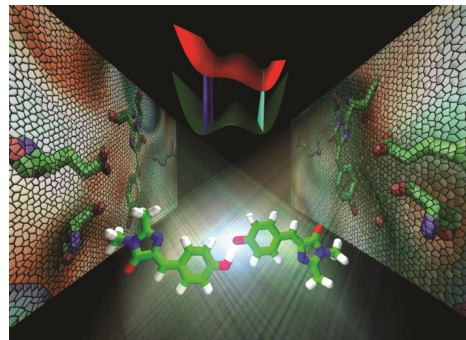
- Молекулярная биология
- Молекулярная физика
- Сверхбыстрая спектроскопия с временным разрешением
- Наноплазмоника и нанофотоника



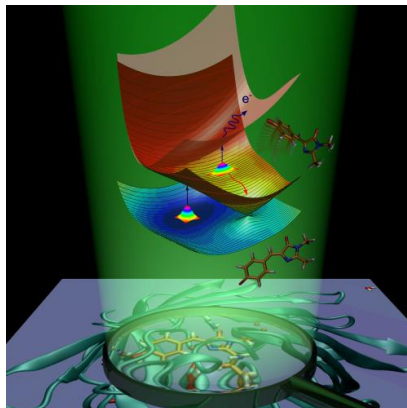
Гибридные бионаносистемы



Белки



Микроокружение



Изолированные хромофорные группы

Проект на Ломоносове-1

Коллектив:

доцент, к.ф.-м.н. Боченкова Анастасия Владимировна (руководитель)

с.н.с., к.ф.-м.н. Щербинин Андрей Владимирович

аспирант Кусочек Павел Александрович

аспирант Клещина Надежда Николаевна

аспирант Бойченко Антон Николаевич

студент Каморзин Борис Борисович

студент Елизавета Фёдоровна Петрусевич

студент Авдонин Иван Сергеевич

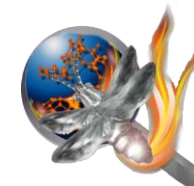
студент Фархутдинова Дилара Айратовна

студент Чистиков Даниил Николаевич

Используемые программы

квантово-химический пакет **Firefly** (А. А. Грановский)

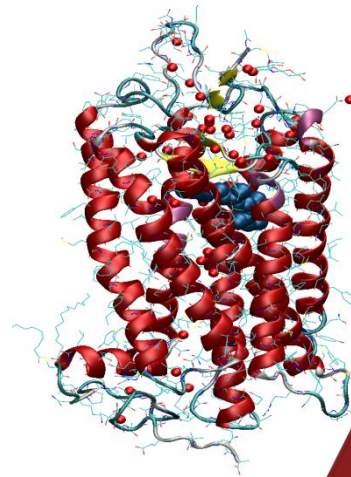
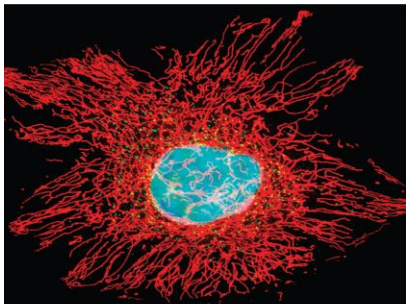
молекулярно-динамический пакет NAMD



Всего за 2018 год по данному проекту использовано 733 872 CPUh и 32700 GPUh.

Светозависимые биопроцессы

- Флуоресцентные белки
- Зрительные фоторецепторы



Цветное зрение

Первичный
сверхбыстрый отклик

Тепловой шум

Влияние окружения

Поверхность потенциальной энергии: одна из главных концепций современной теоретической химии

Адиабатическое приближение

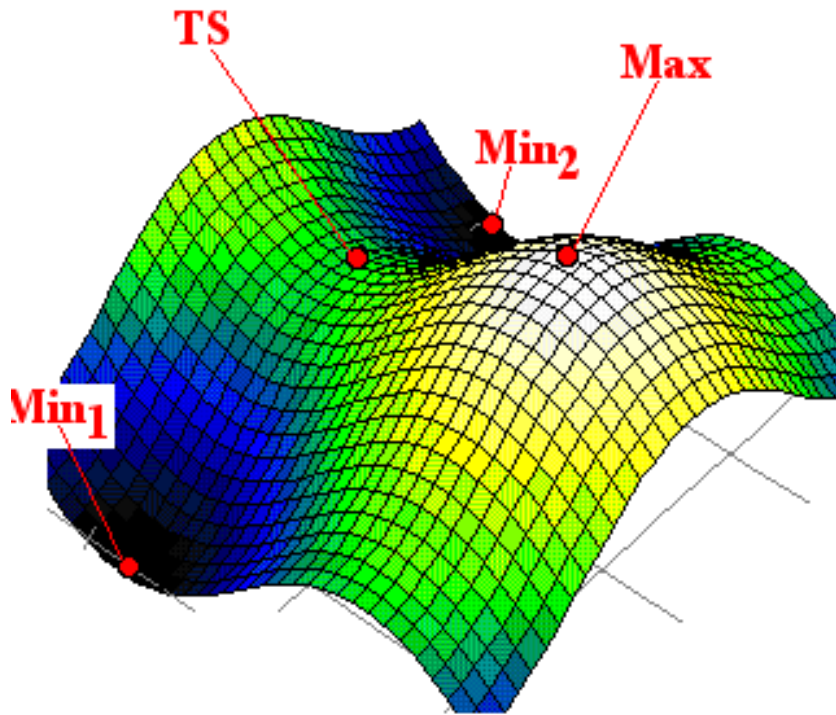
$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R})$$

Электронная задача


$$\mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R}) = \mathbf{E}_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R})$$

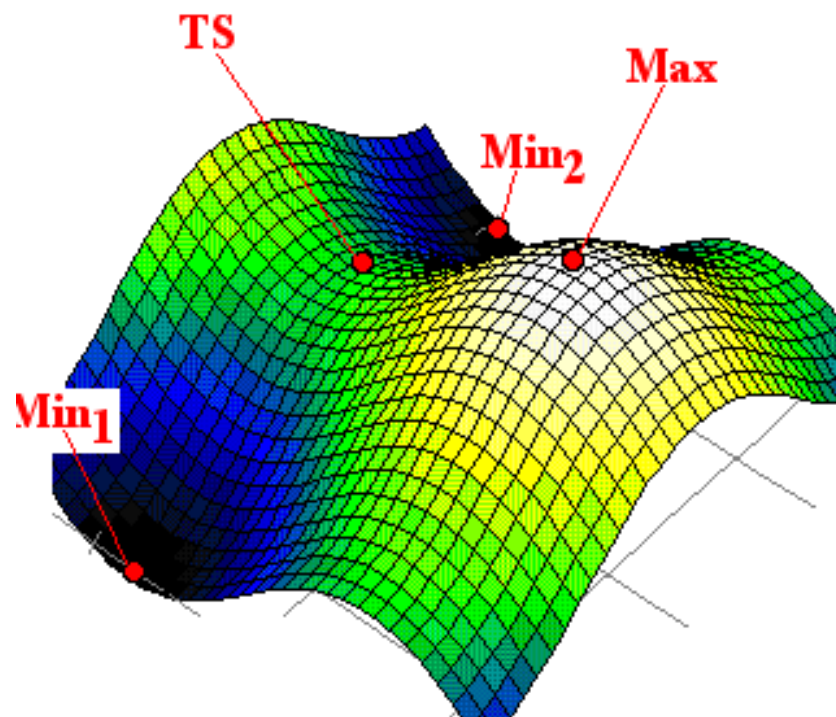
ППЭ

Поверхность потенциальной энергии



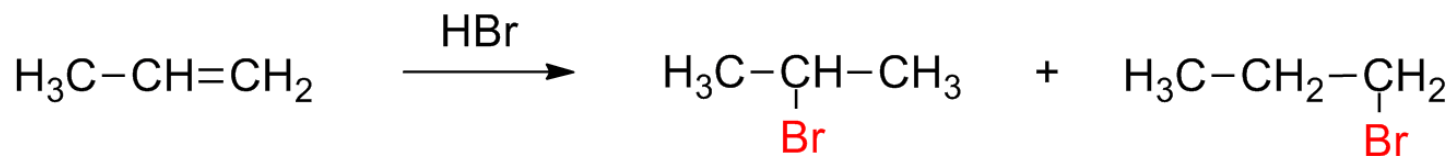
- максимум (Max)
- минимум (Min1, Min2)
- переходное состояние (TS)

Профиль пути наименьшей энергии и переходное состояние в химических реакциях



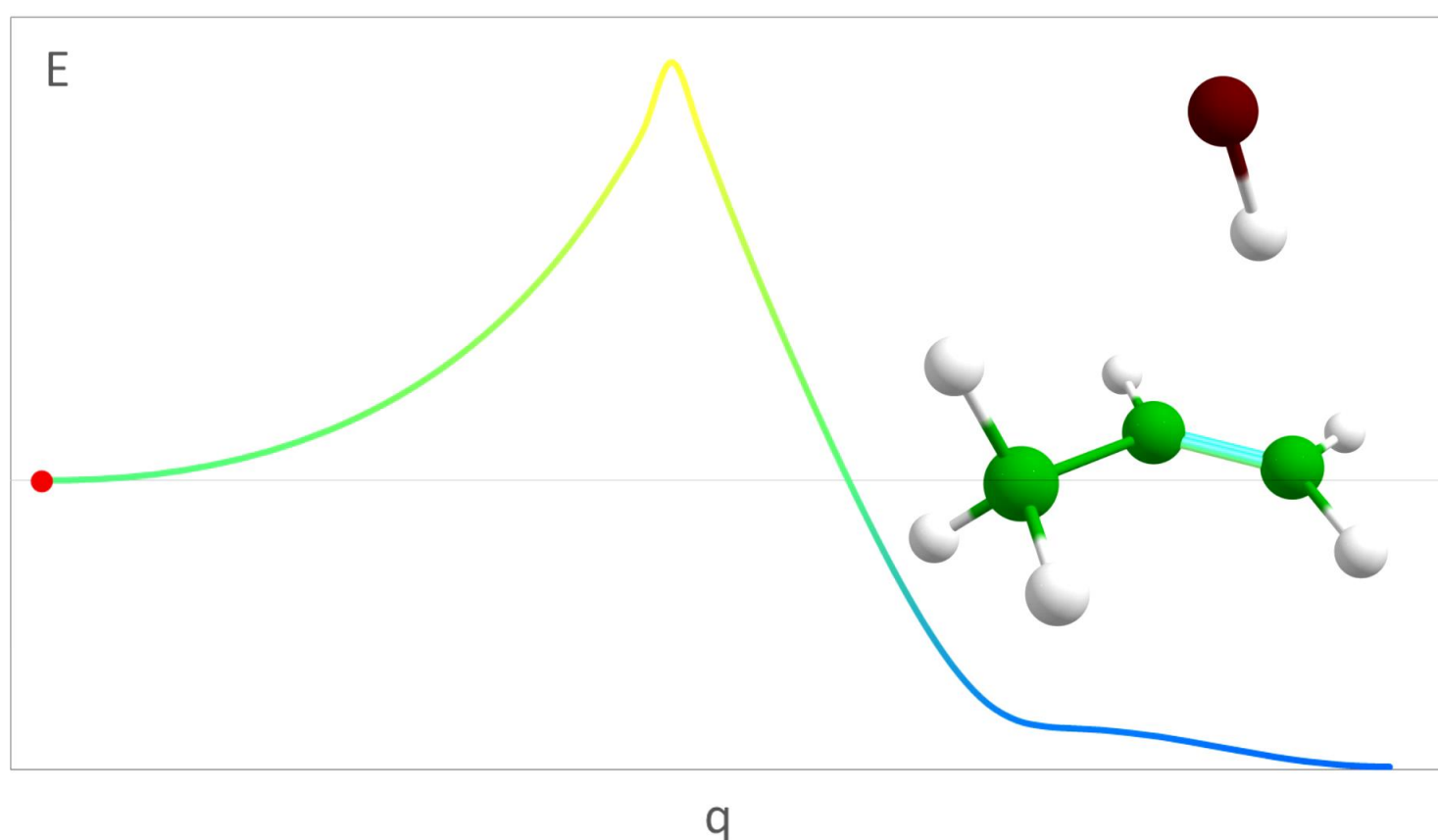
Min1 → TS → Min2

Реакция присоединения по Марковникову

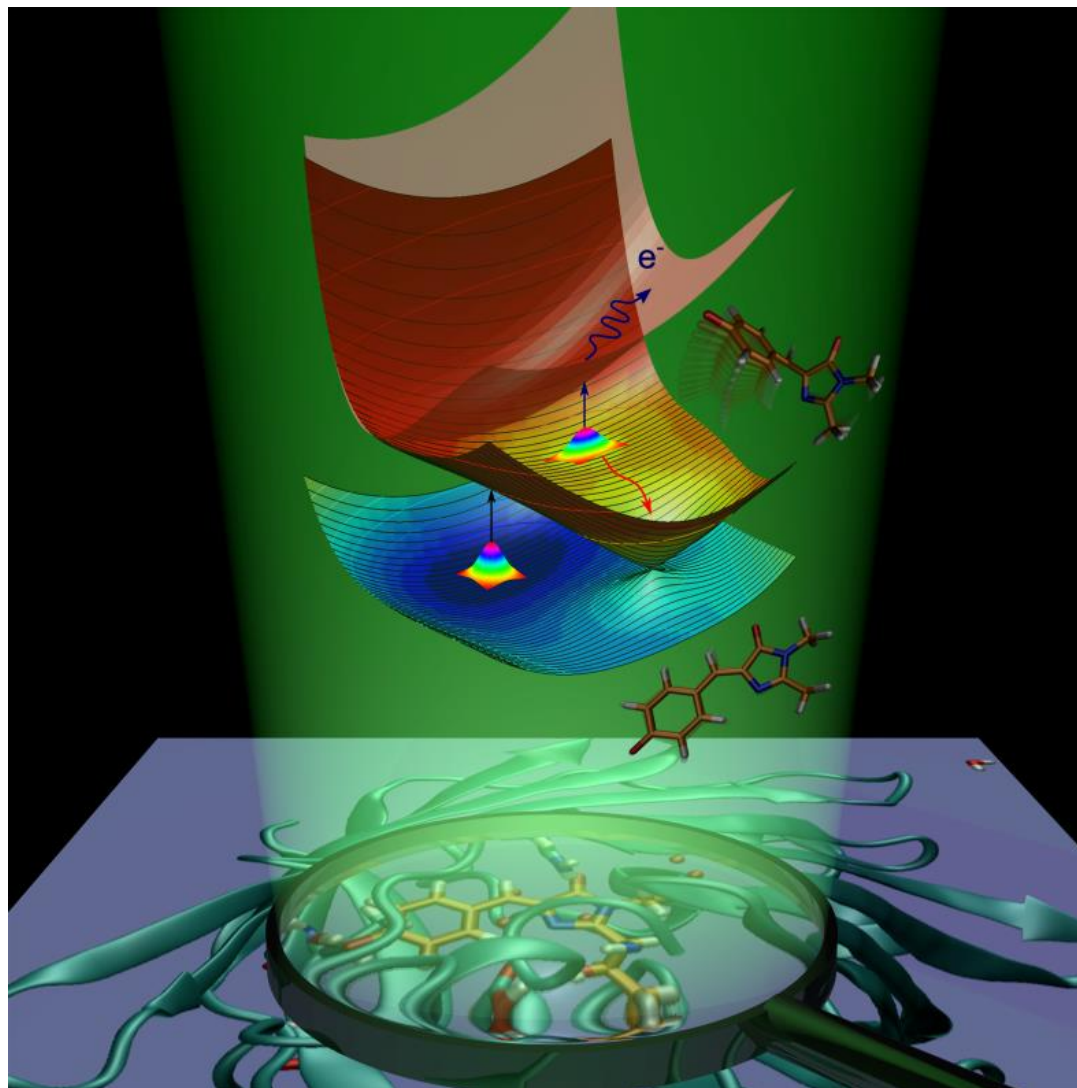


основной продукт

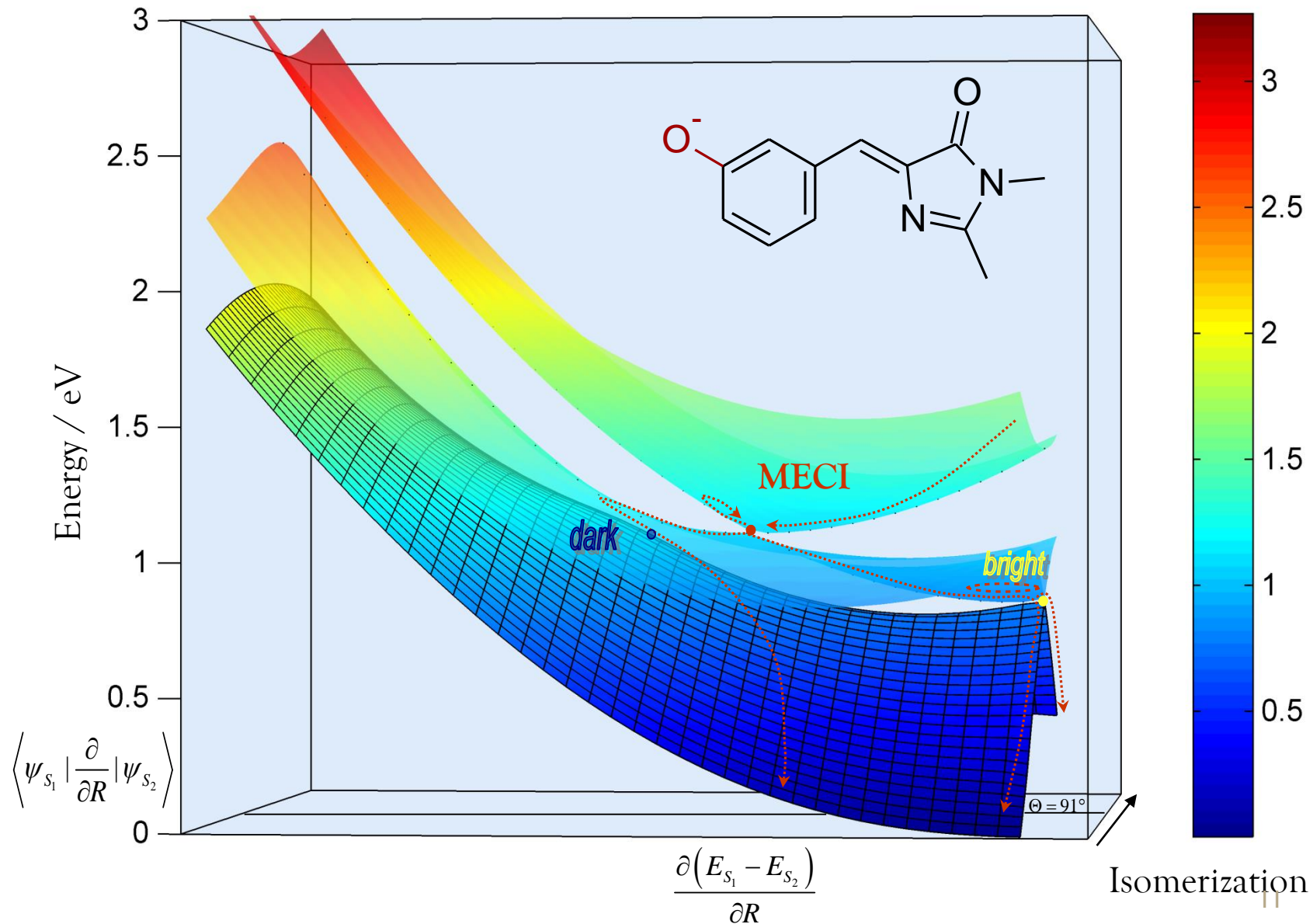
150 лет



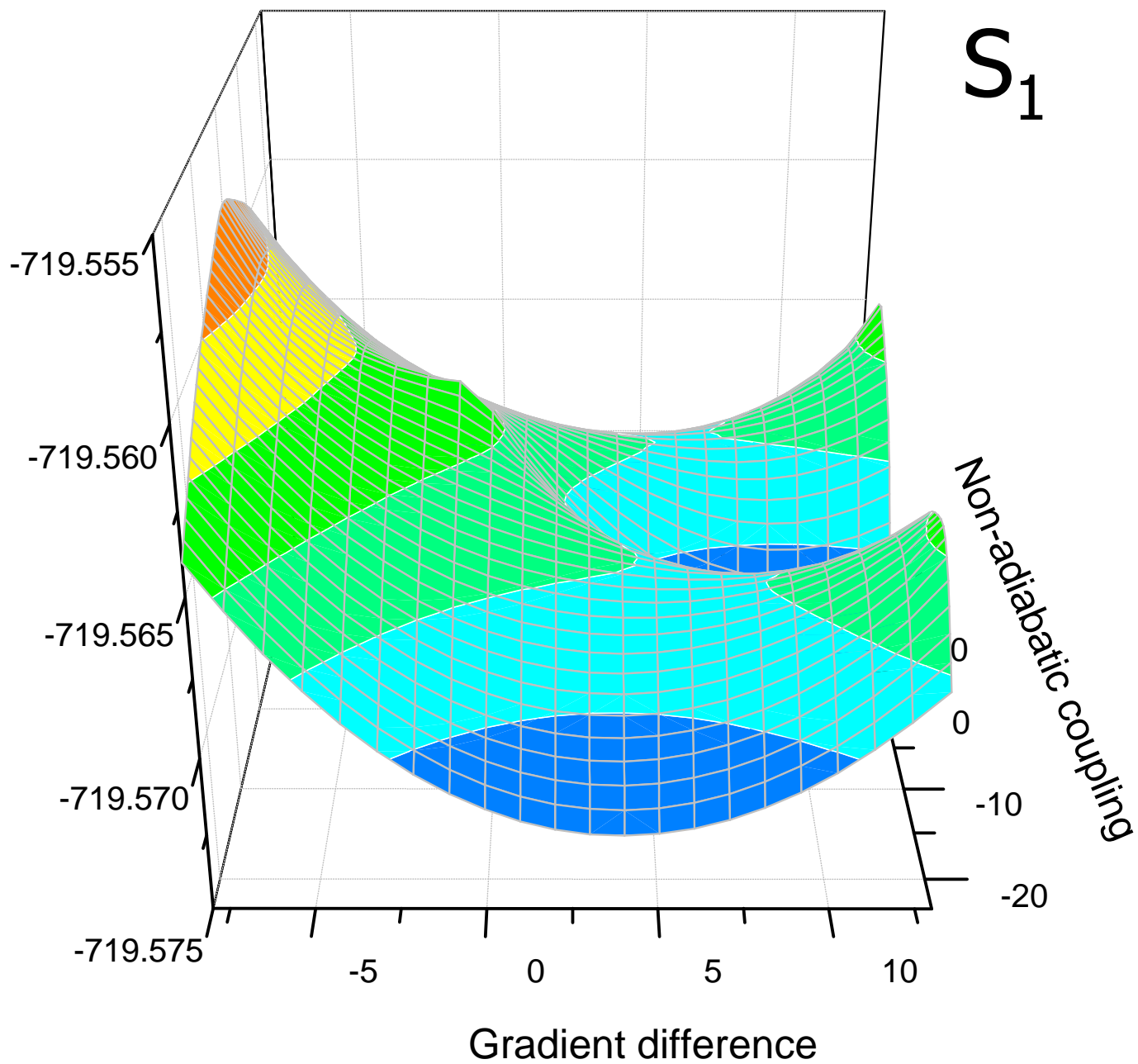
ФОТОХИМИЯ выход за рамки адиабатического приближения



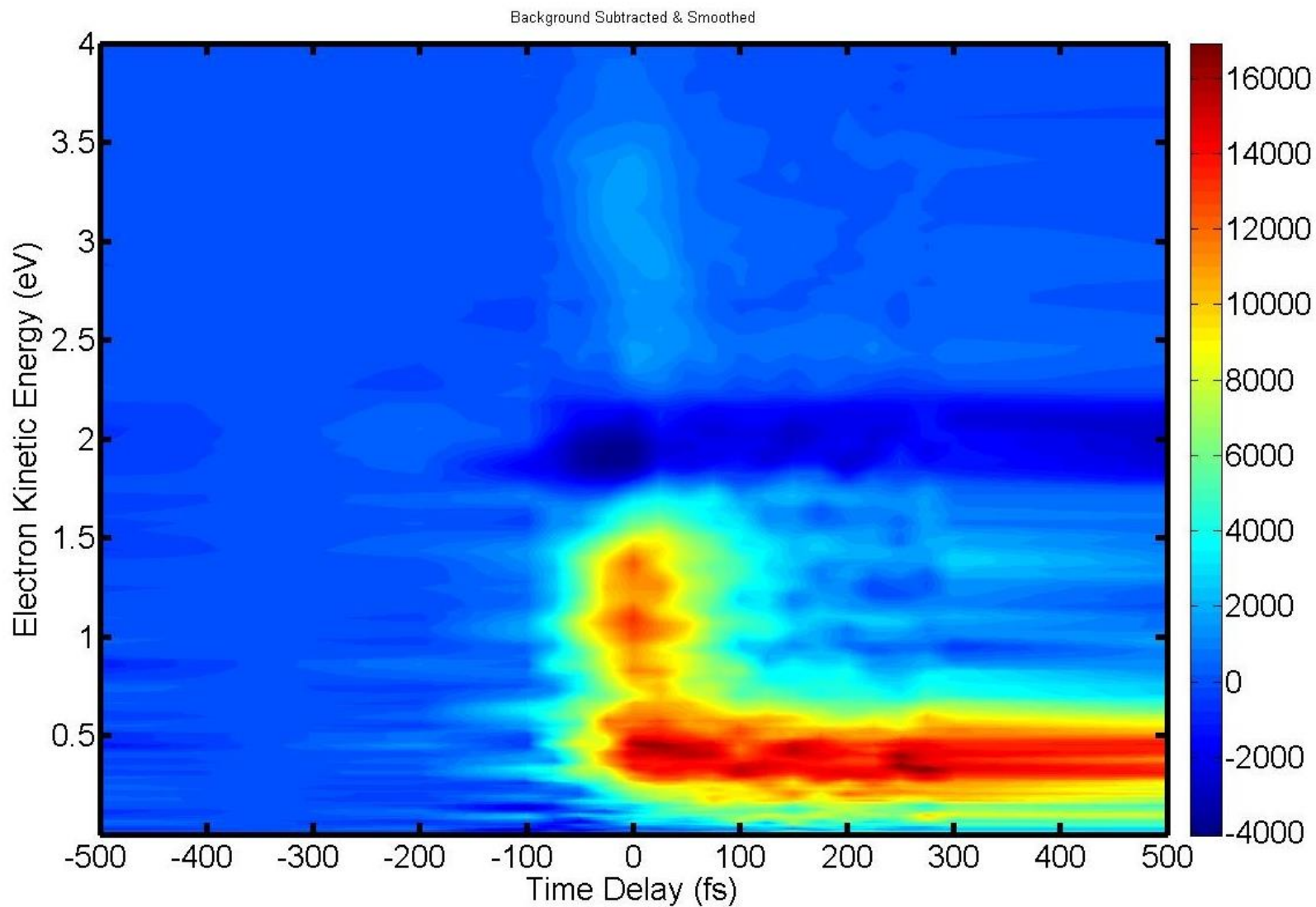
Конические пересечения



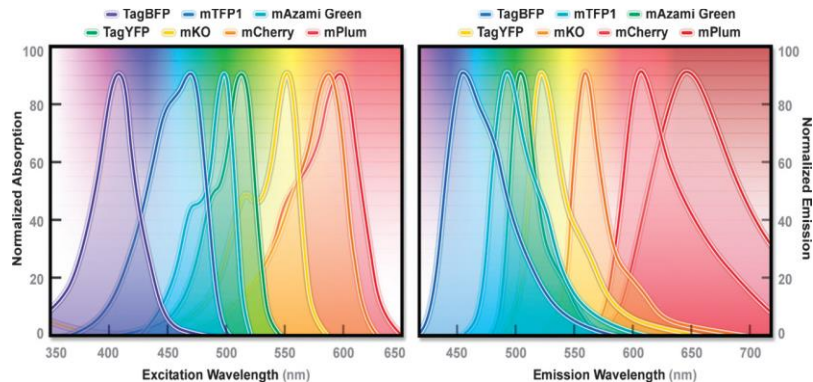
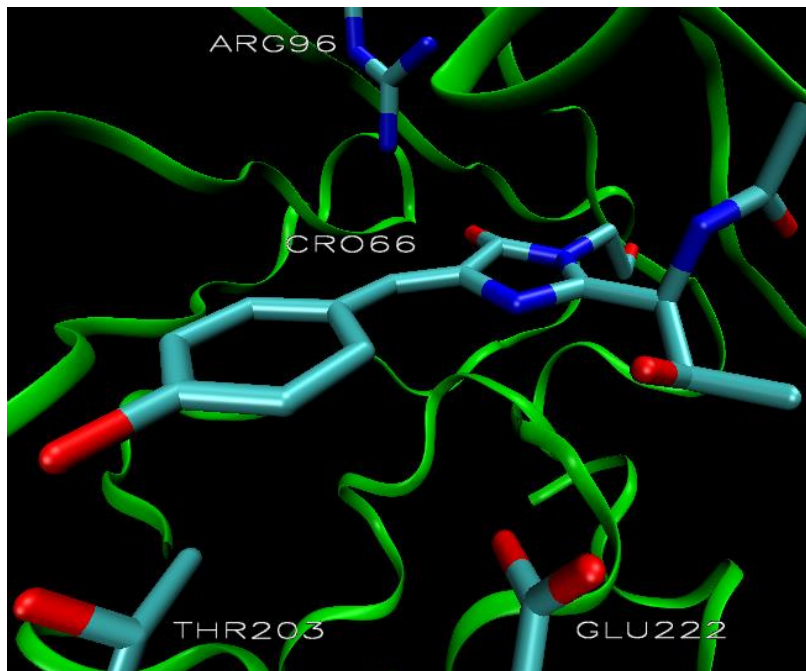
S_1



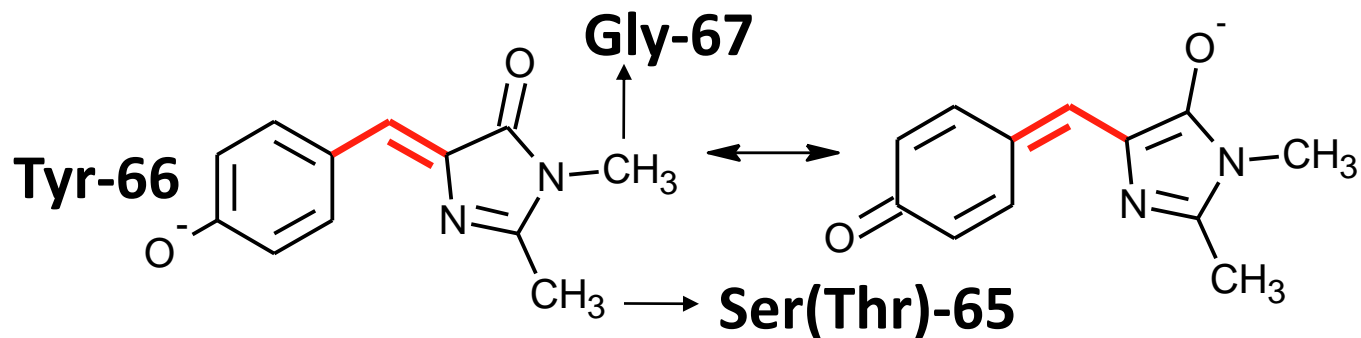
Фемтосекундные эксперименты



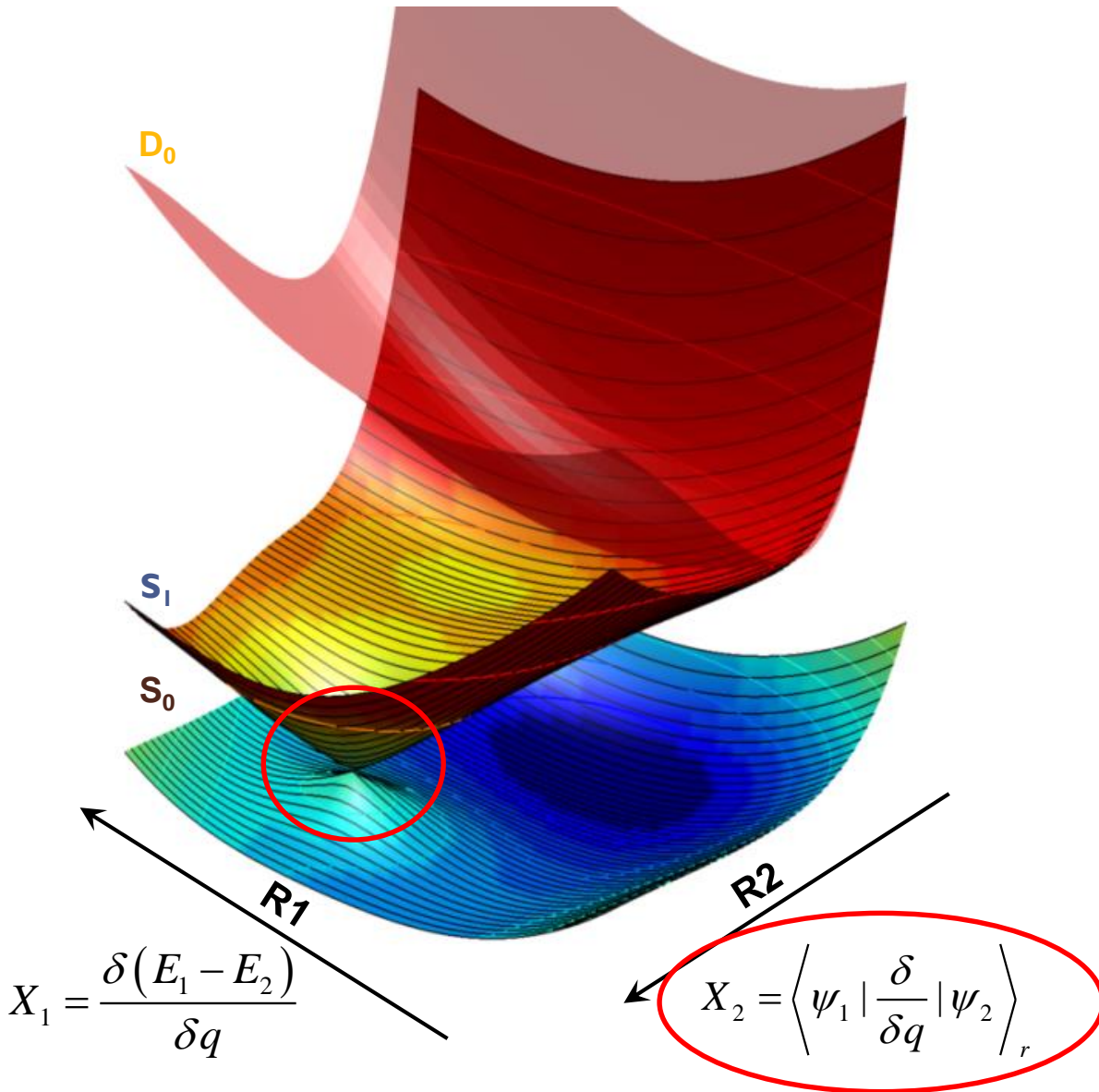
Зеленый флуоресцентный белок



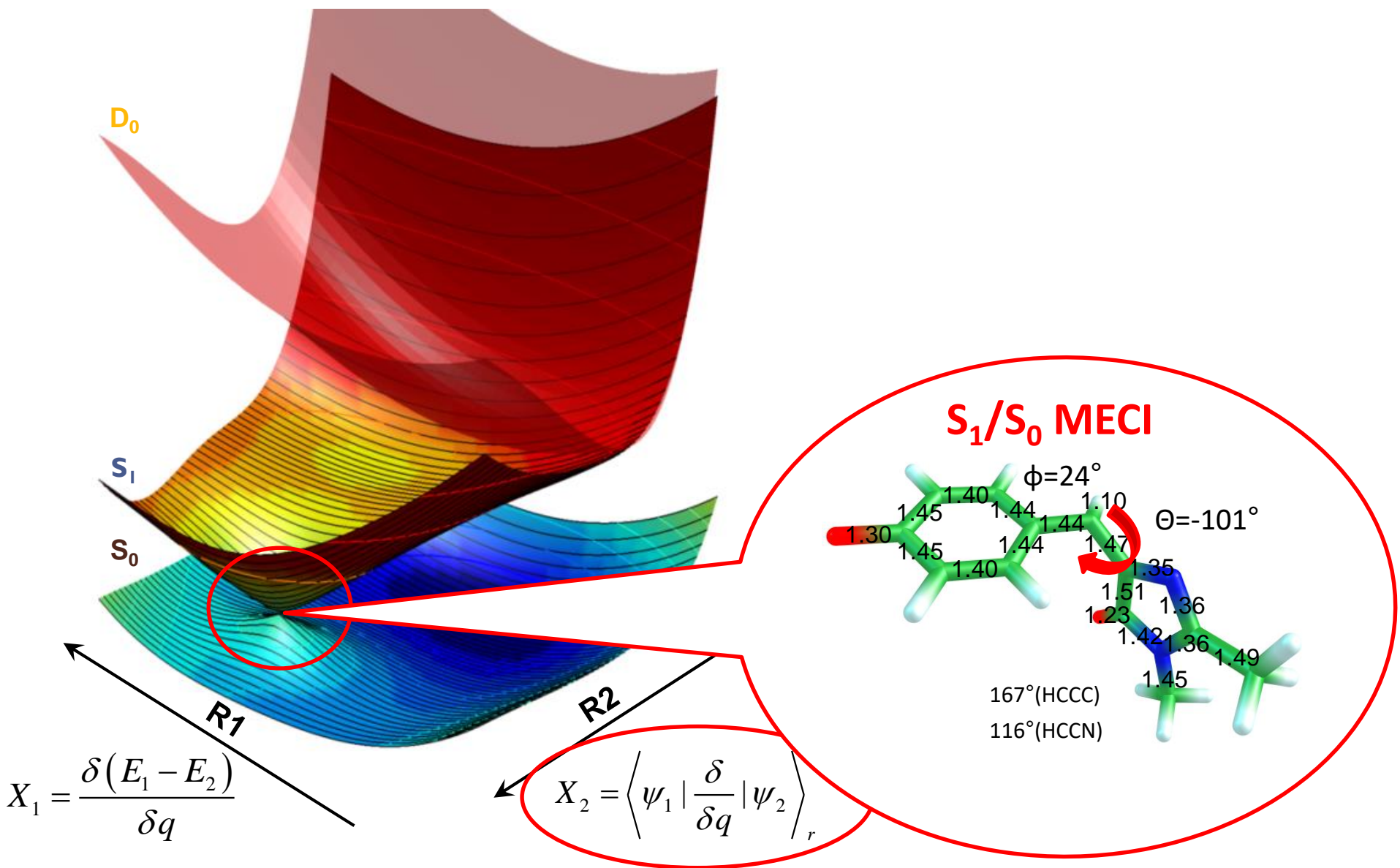
Хромофорная группа



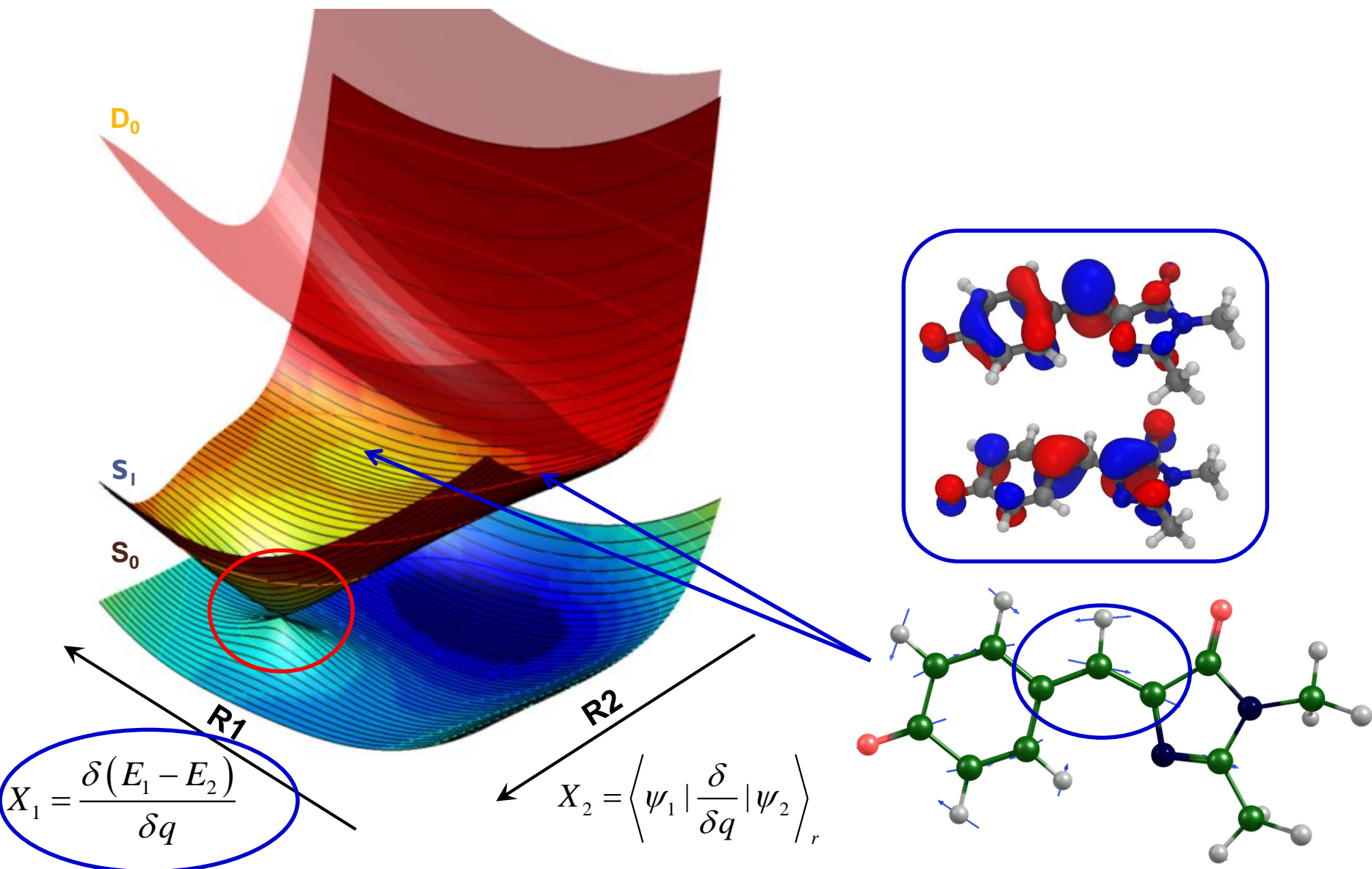
Внутренняя конверсия через коническое пересечение



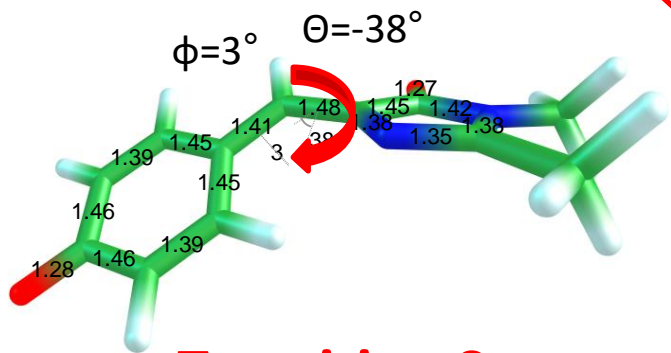
Конические пересечения



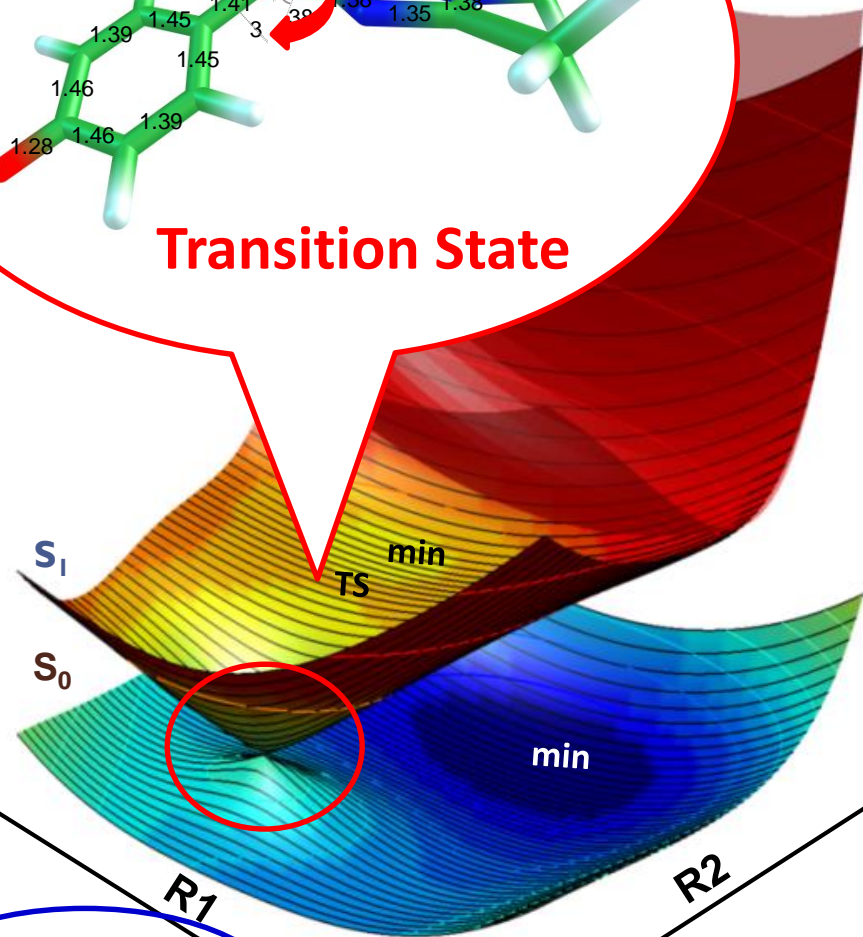
Конические пересечения



Электронические пересечения



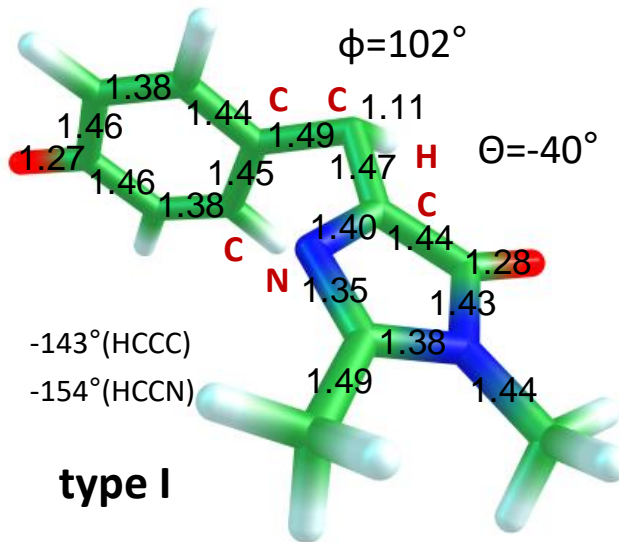
Transition State



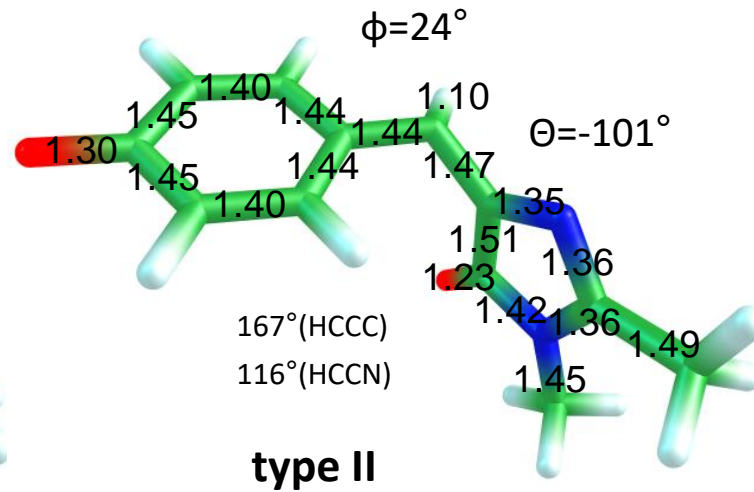
$$X_1 = \frac{\delta(E_1 - E_2)}{\delta q}$$

$$X_2 = \left\langle \psi_1 \left| \frac{\delta}{\delta q} \right| \psi_2 \right\rangle_r$$

Конические пересечения

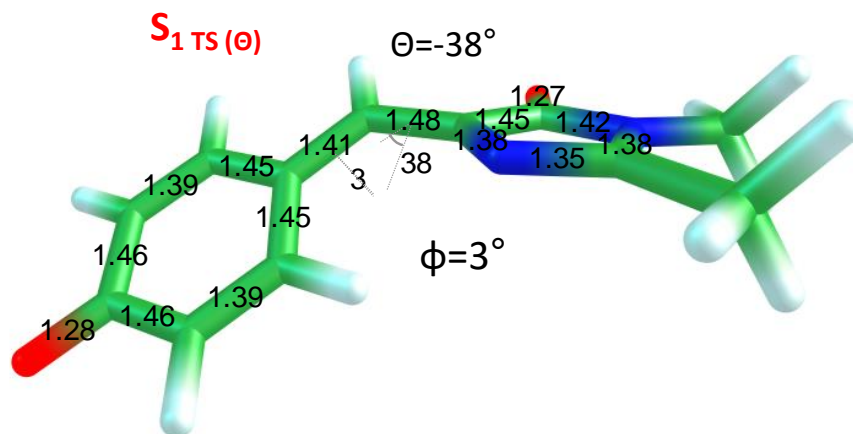
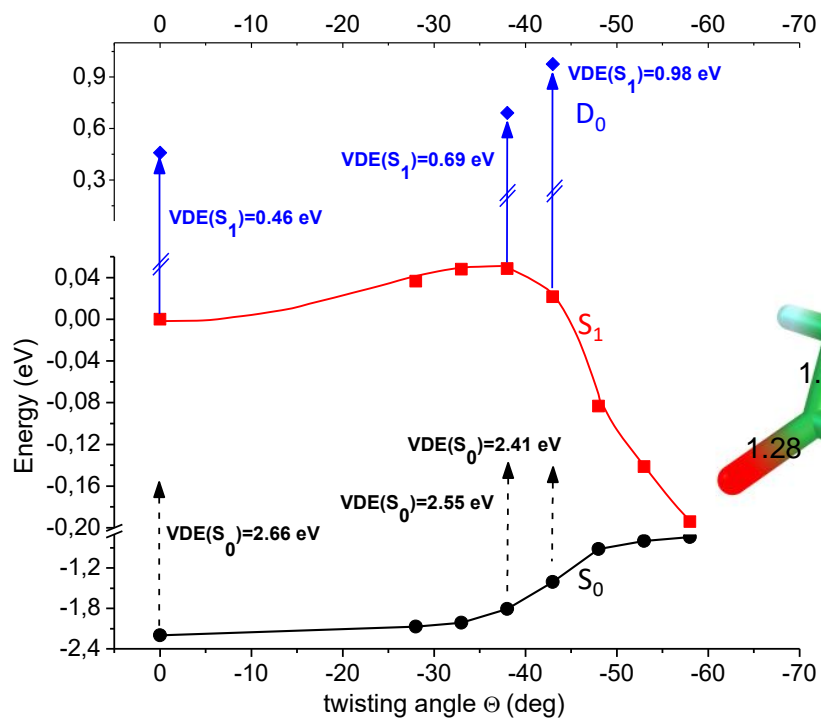


0.22 eV above FS state

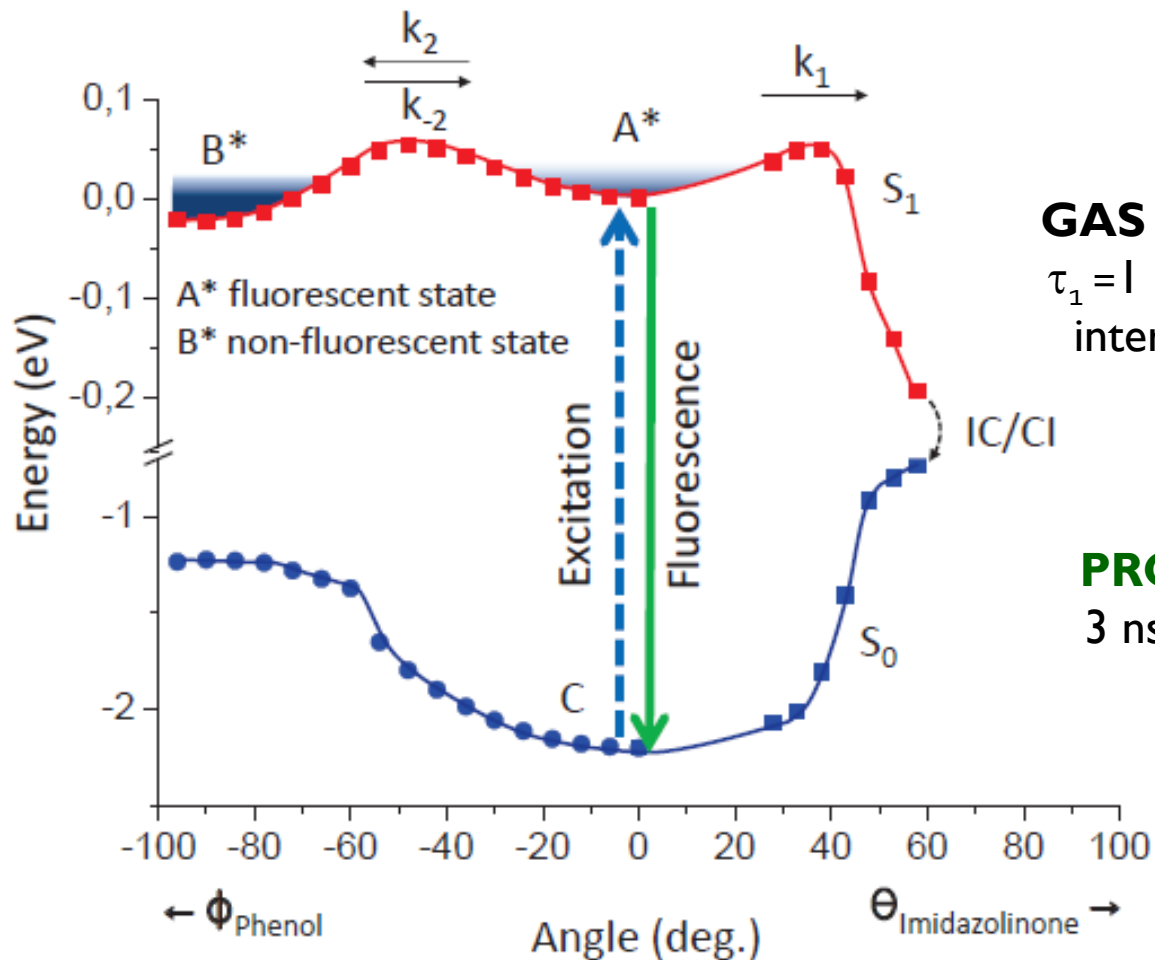


0.2 eV below FS state

Внутренняя конверсия



Внутренняя конверсия

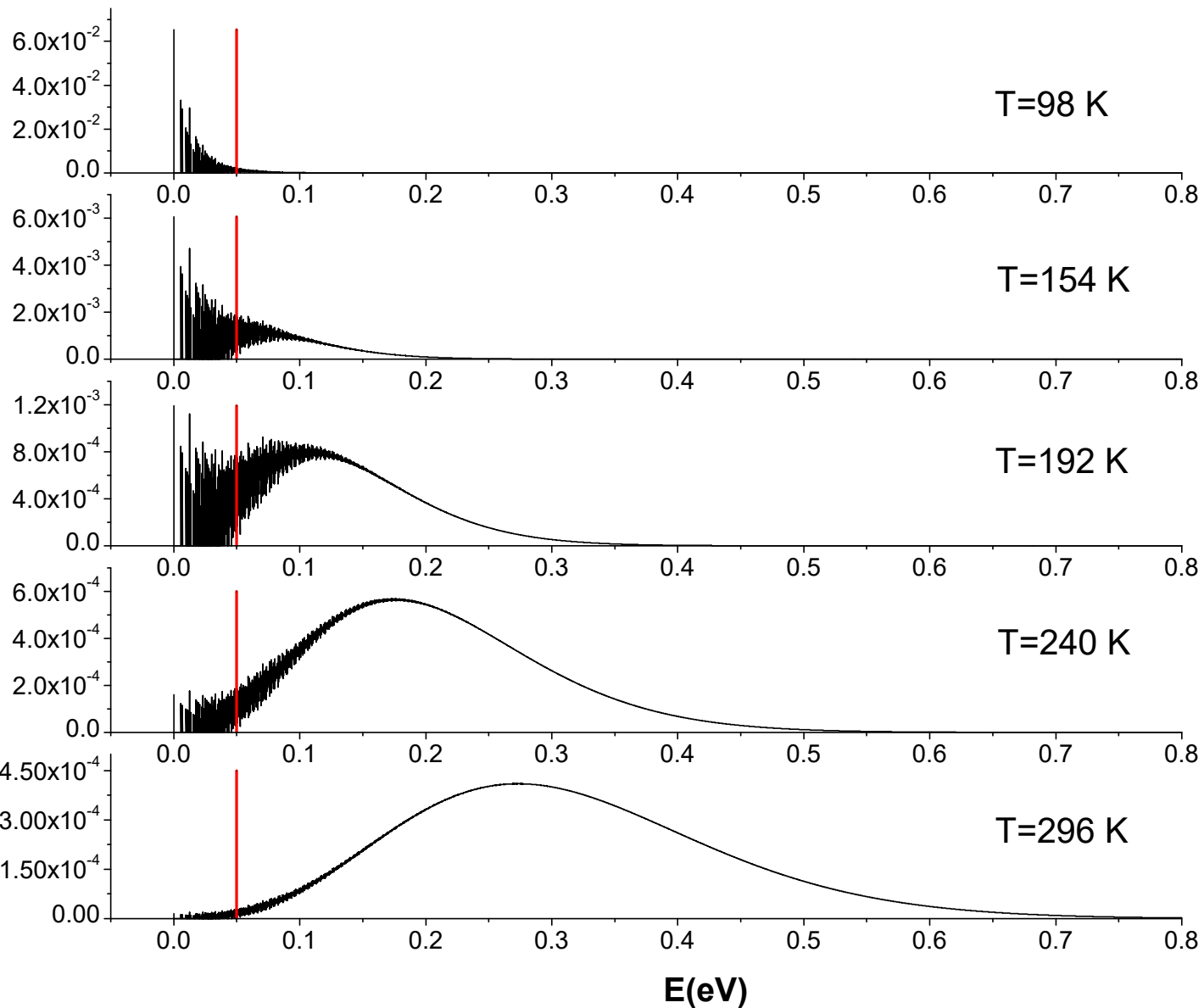


GAS PHASE 300 K:
 $\tau_1 = 1$ ps and $\tau_2 = 10$ ps
internal conversion

PROTEIN 300 K:
3 ns - fluorescence


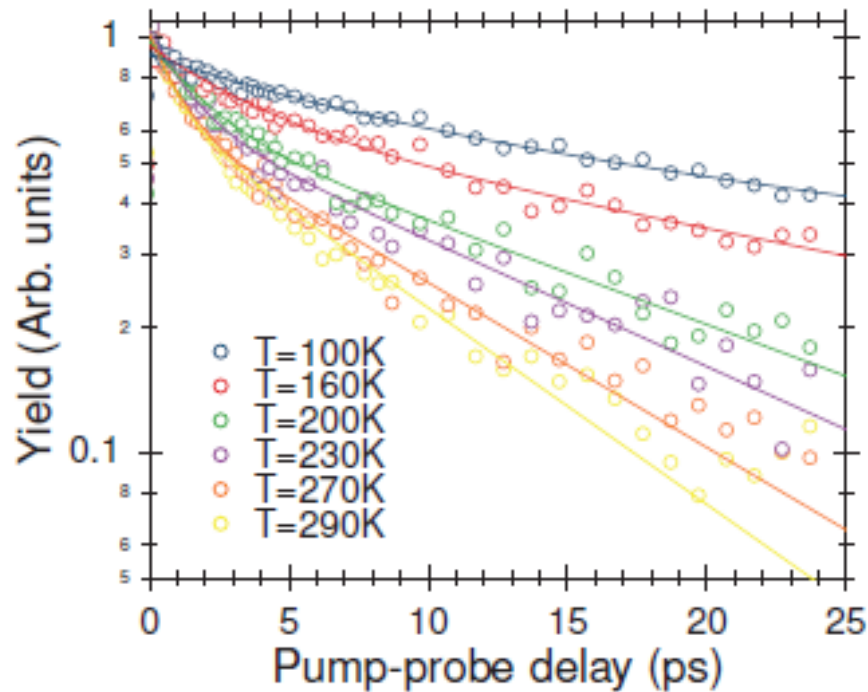
Распределение молекул по полной колебательной энергии

$P(E)$



Эксперимент

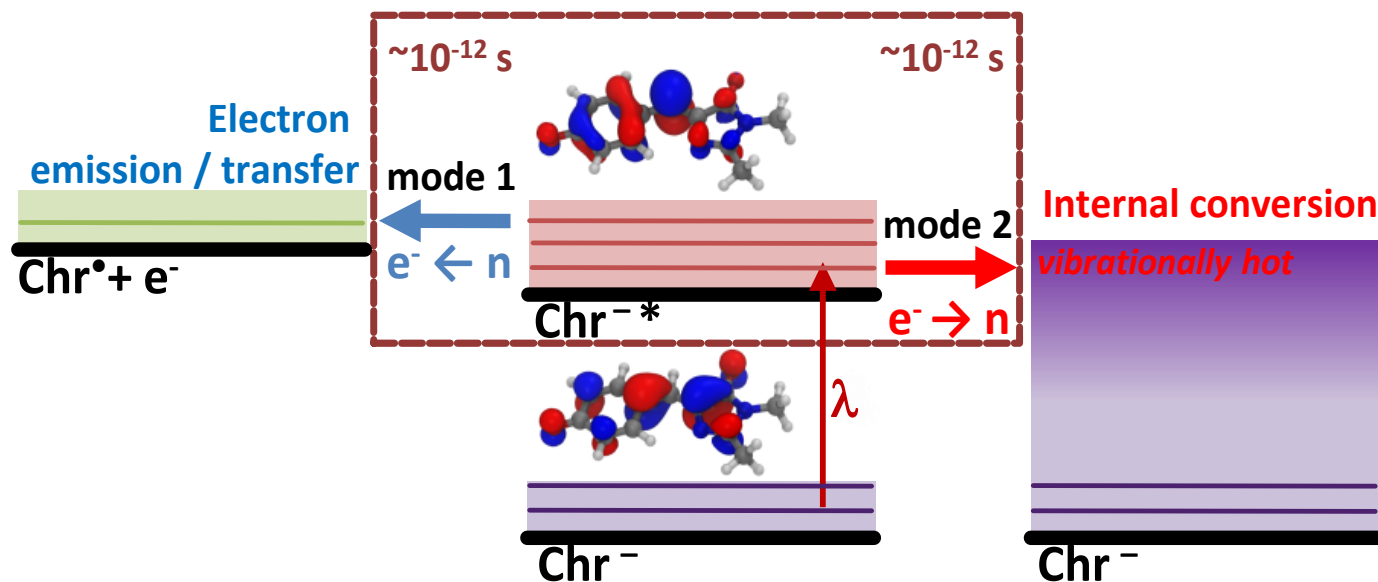
- pump-probe delay time
- decay time of a particular action



	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]	τ_4 [ns]
100 K	0.5(1)	7.5(4)	55(2)	1.2(1)
300 K	0.3(1)	1.0(1)	9.2(7)	-

Флуоресценция при низких температурах (100 K) – JACS 2017

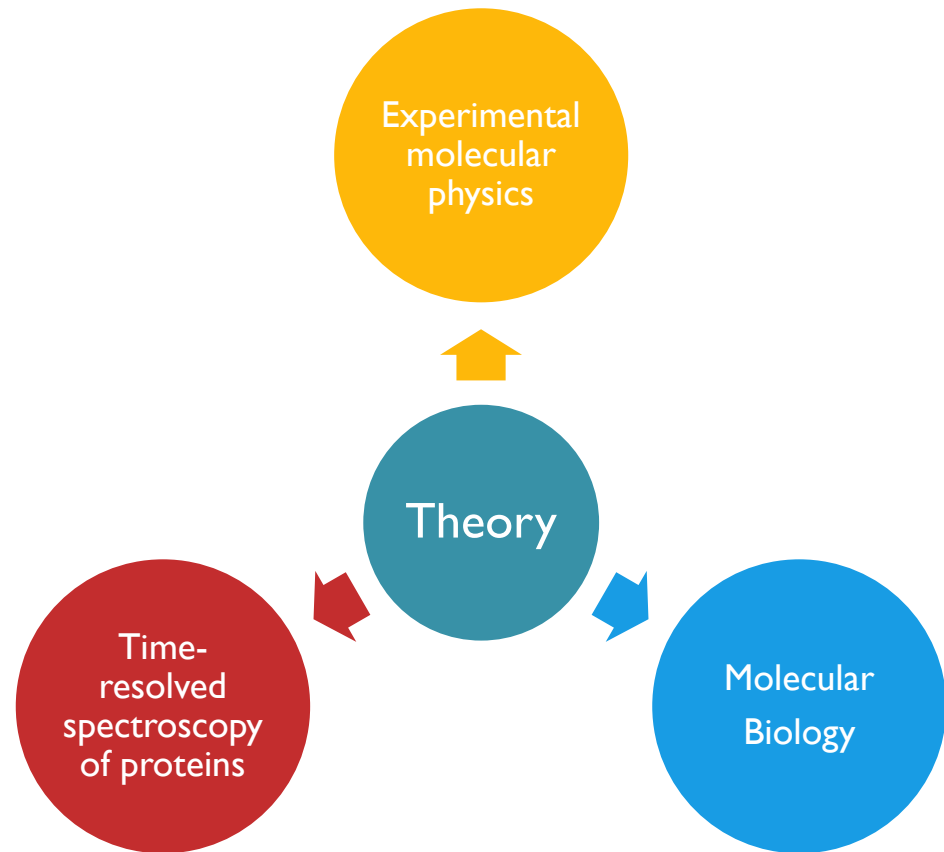
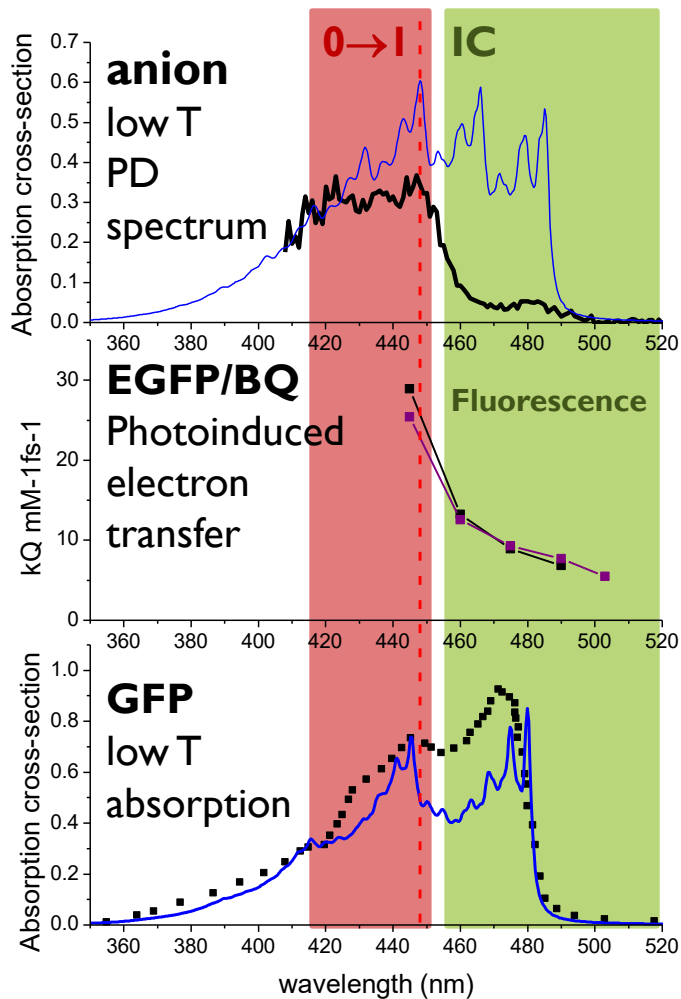
Электронно-колебательное взаимодействие: внутренняя конверсия и колебательная автоионизация



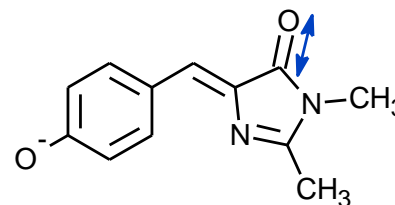
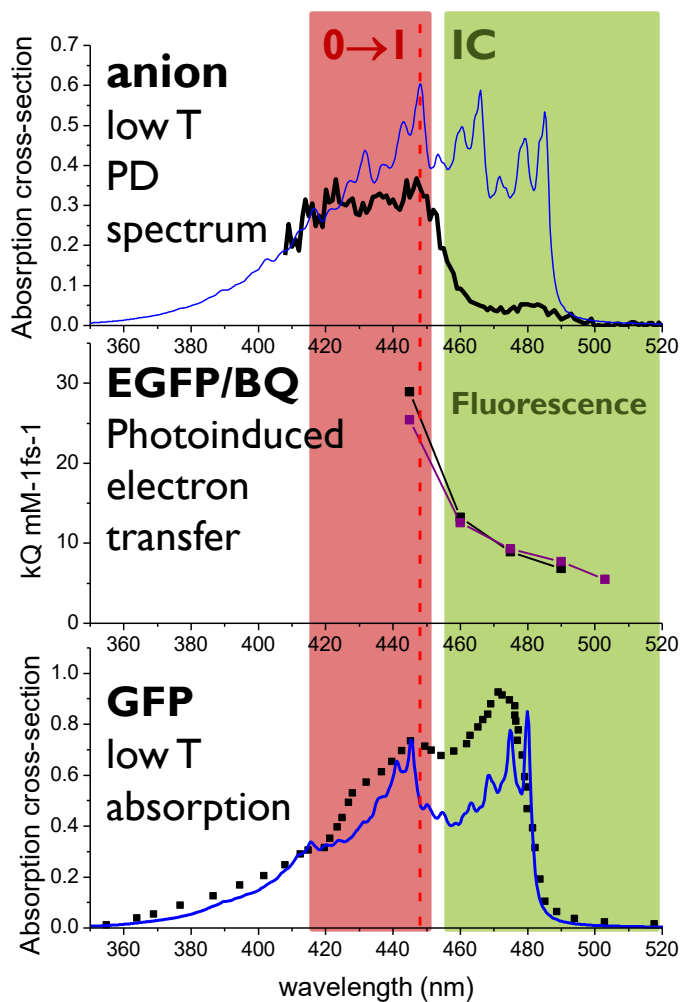
Strong non-adiabatic couplings in the competing excited-state decay channels of the GFP chromophore anion.

A.V. Bochenkova, Farad. Disc. 163 (2013)

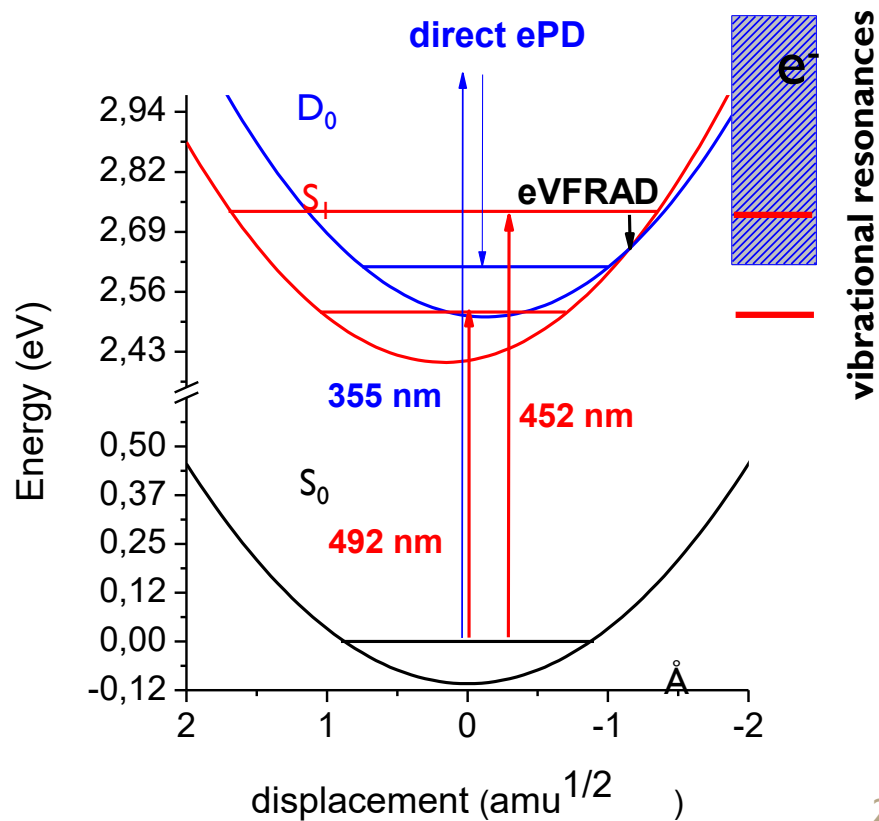
Колебательная автоионизация



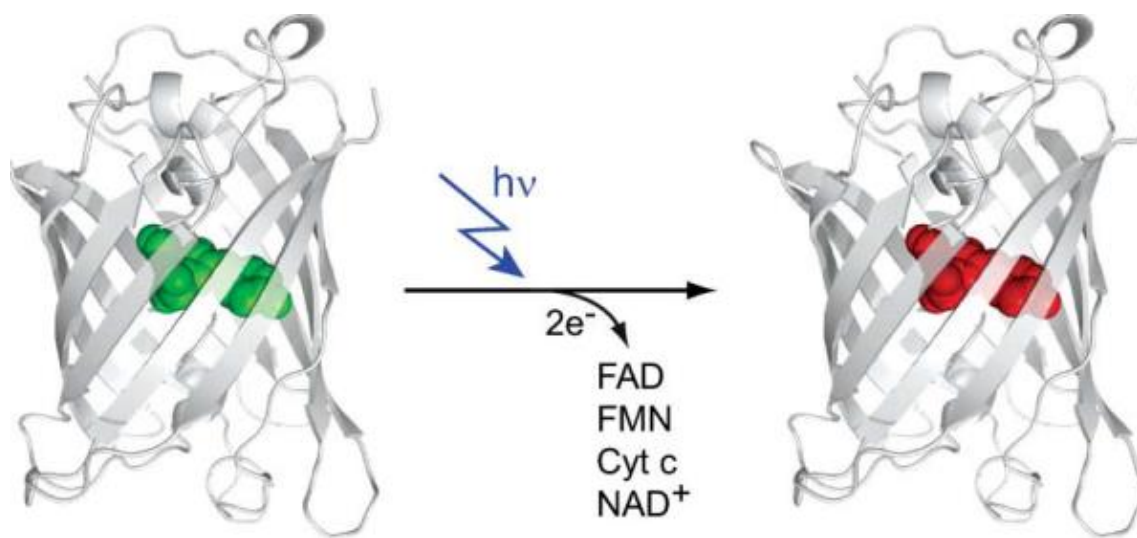
Колебательная автоионизация



Calc: 1733 cm^{-1}
Exp: 1660 cm^{-1}

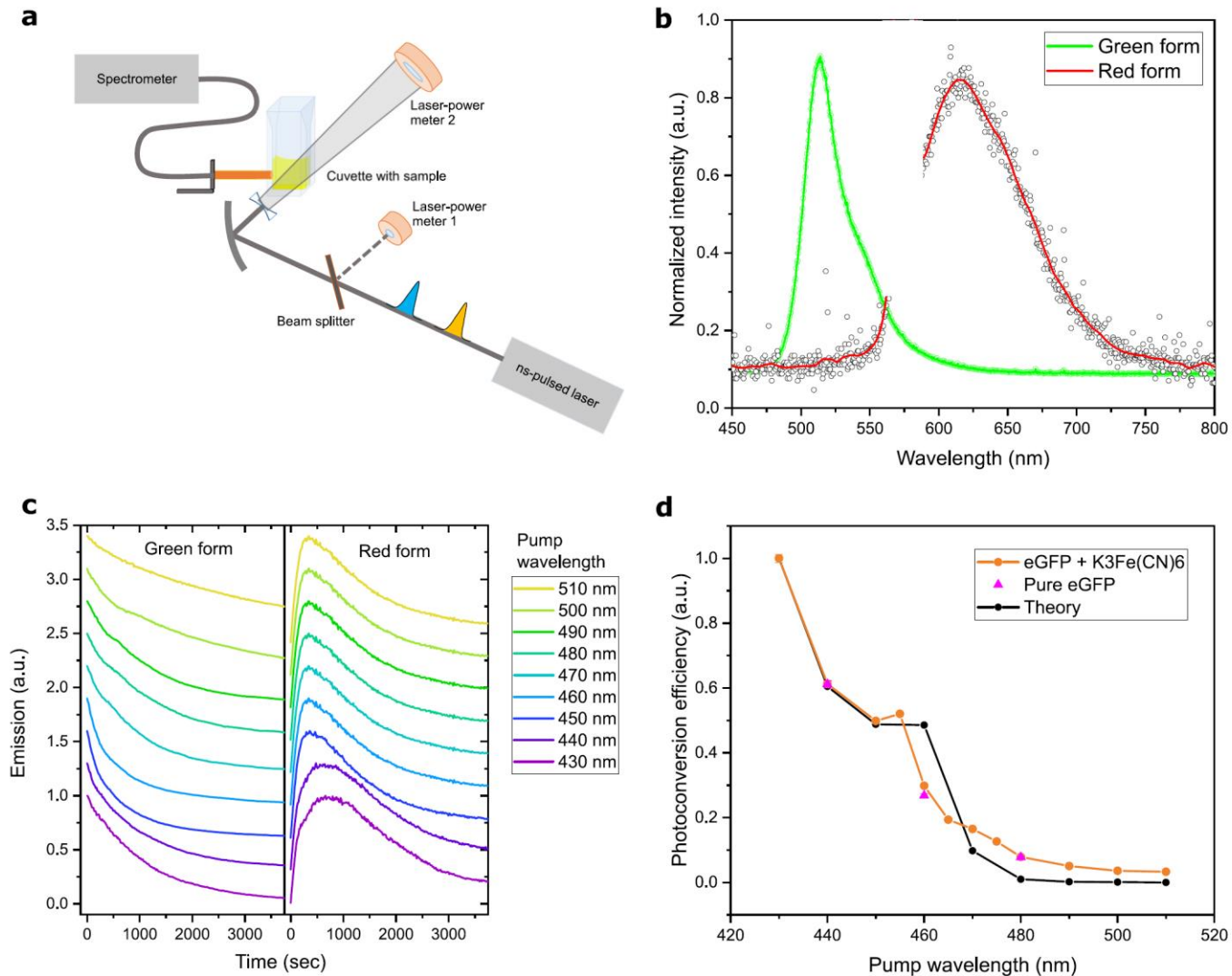


Окислительная фотоконверсия зеленого флуоресцентного белка



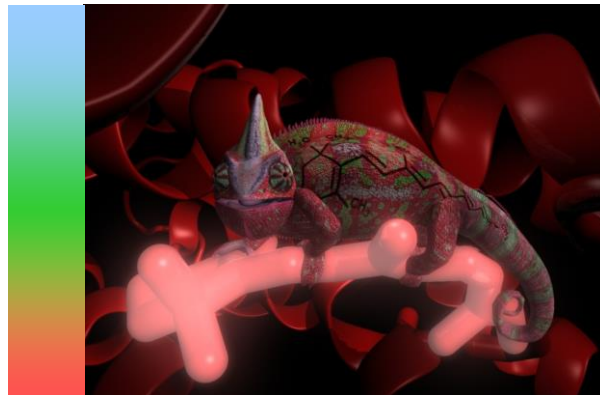
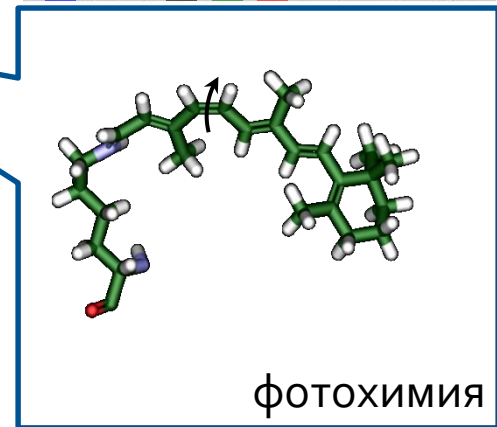
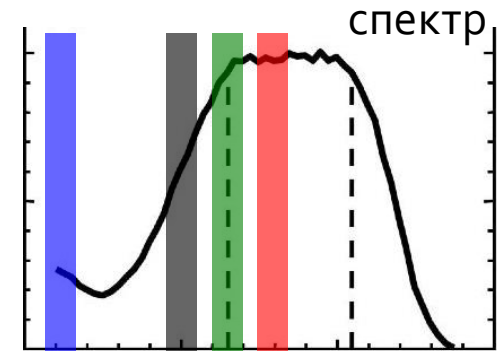
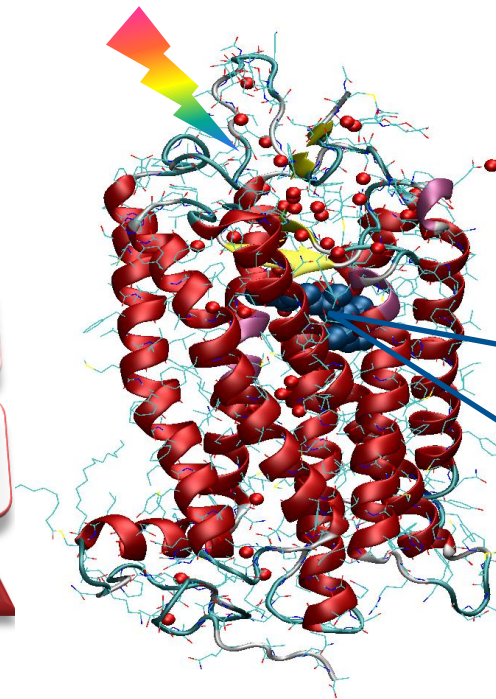
При облучении в присутствии окислителей зеленый флуоресцентный белок может менять свой цвет (краснеть) из-за окисления хромофорной группы

Управление фотопроцессами



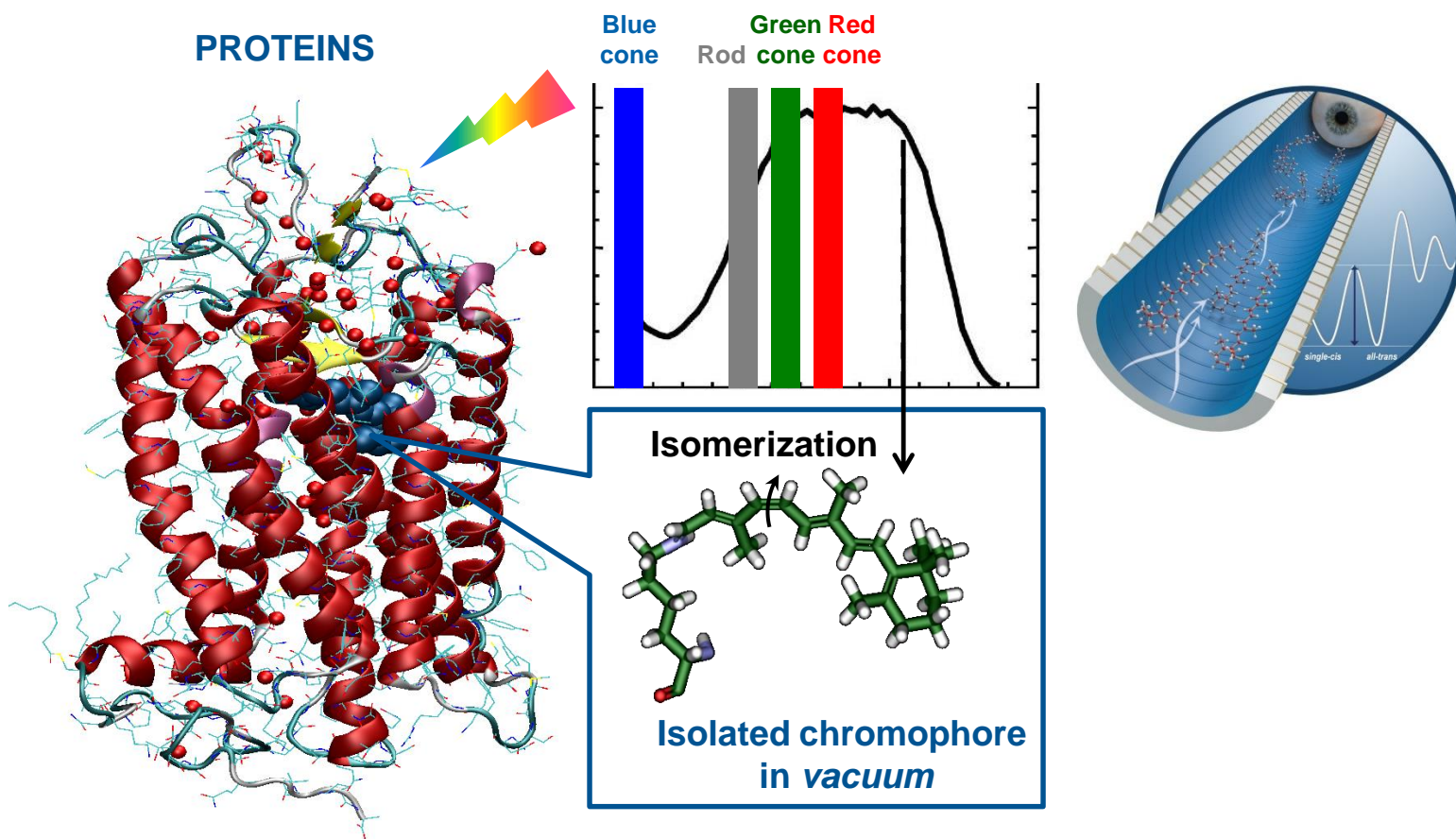
Нами впервые было предсказано и экспериментально подтверждено, что эффективность фотоиндуцированного переноса электрона сильно зависит от длины волны облучения

Молекулярный механизм зрения



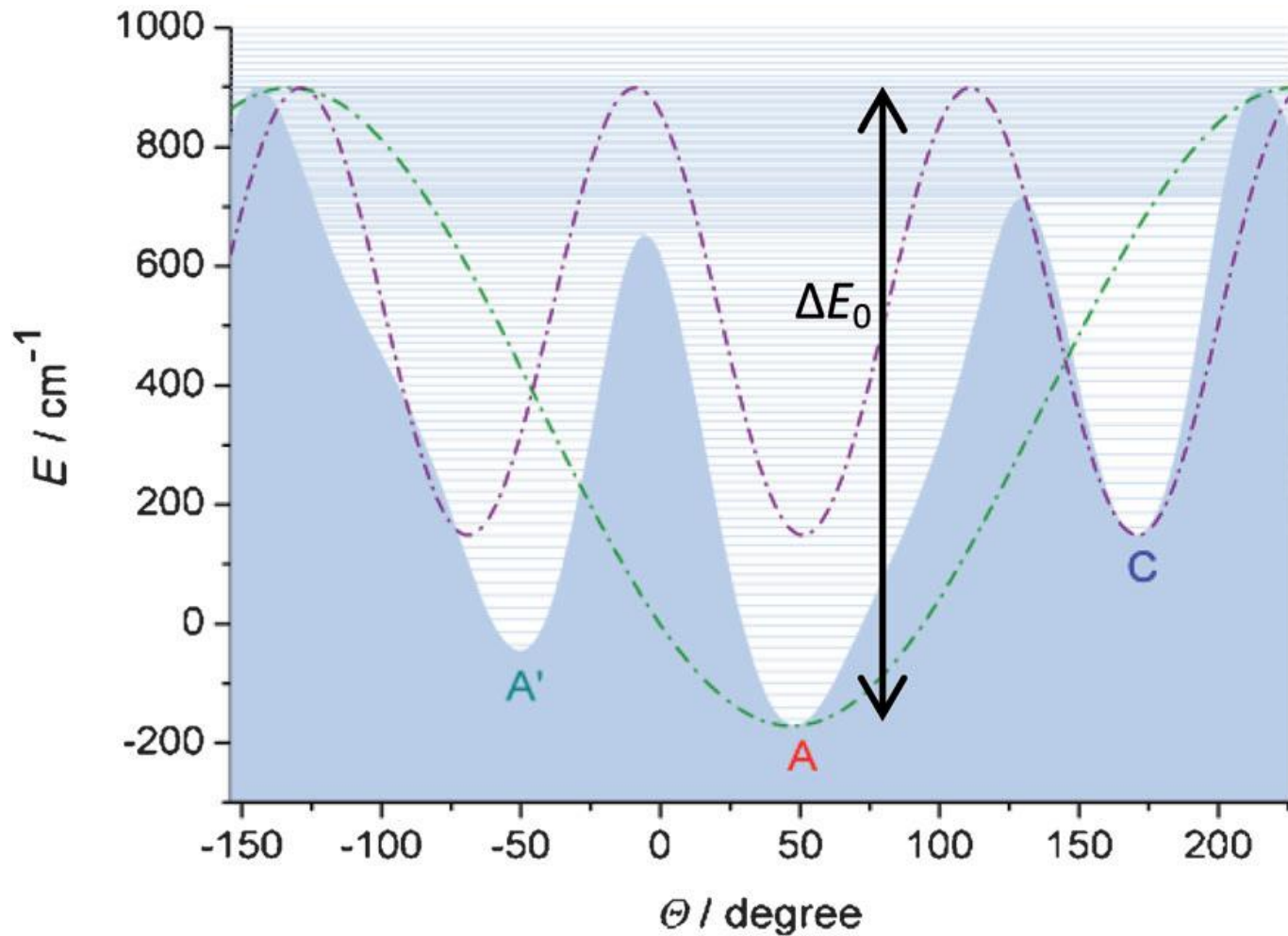
- Зрительные пигменты поглощают свет во всем видимом диапазоне (синий, зеленый, красный) за счет одной и той же молекулы (хромофорной группы)
- Зрительный сигнал возникает благодаря изомеризации молекулы при поглощении кванта света на временах много меньше секунды

Максимумы длин волн поглощения

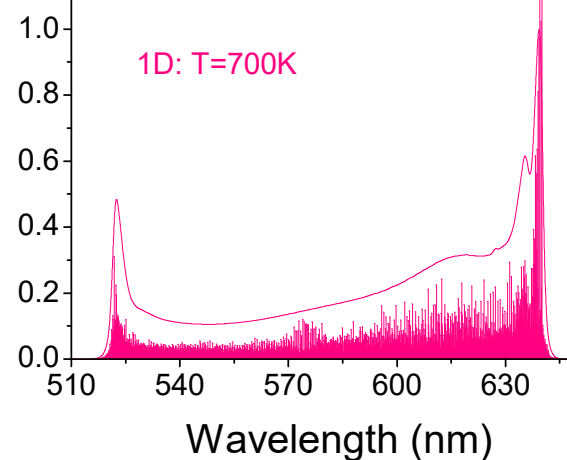
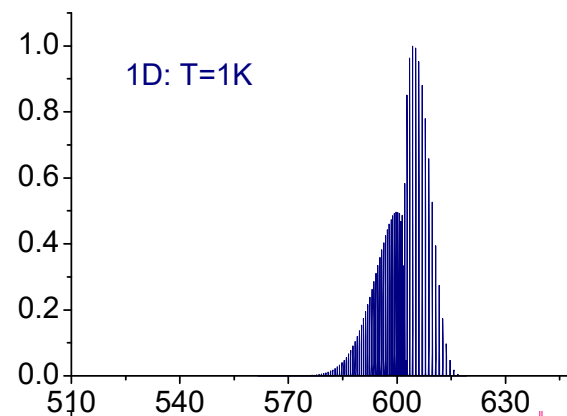
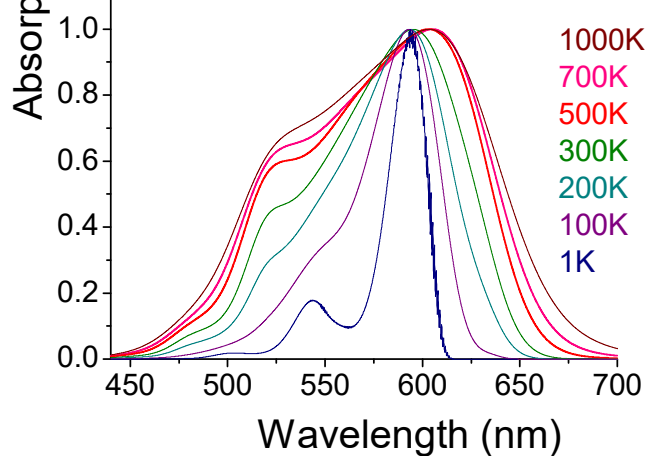
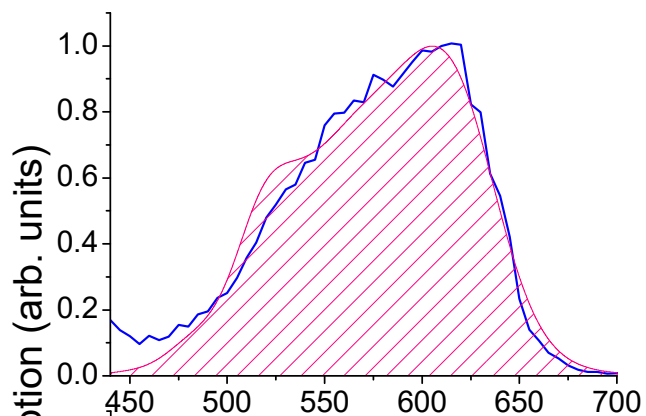


Почему спектр поглощения хромофорной группы такой широкий в газовой фазе?

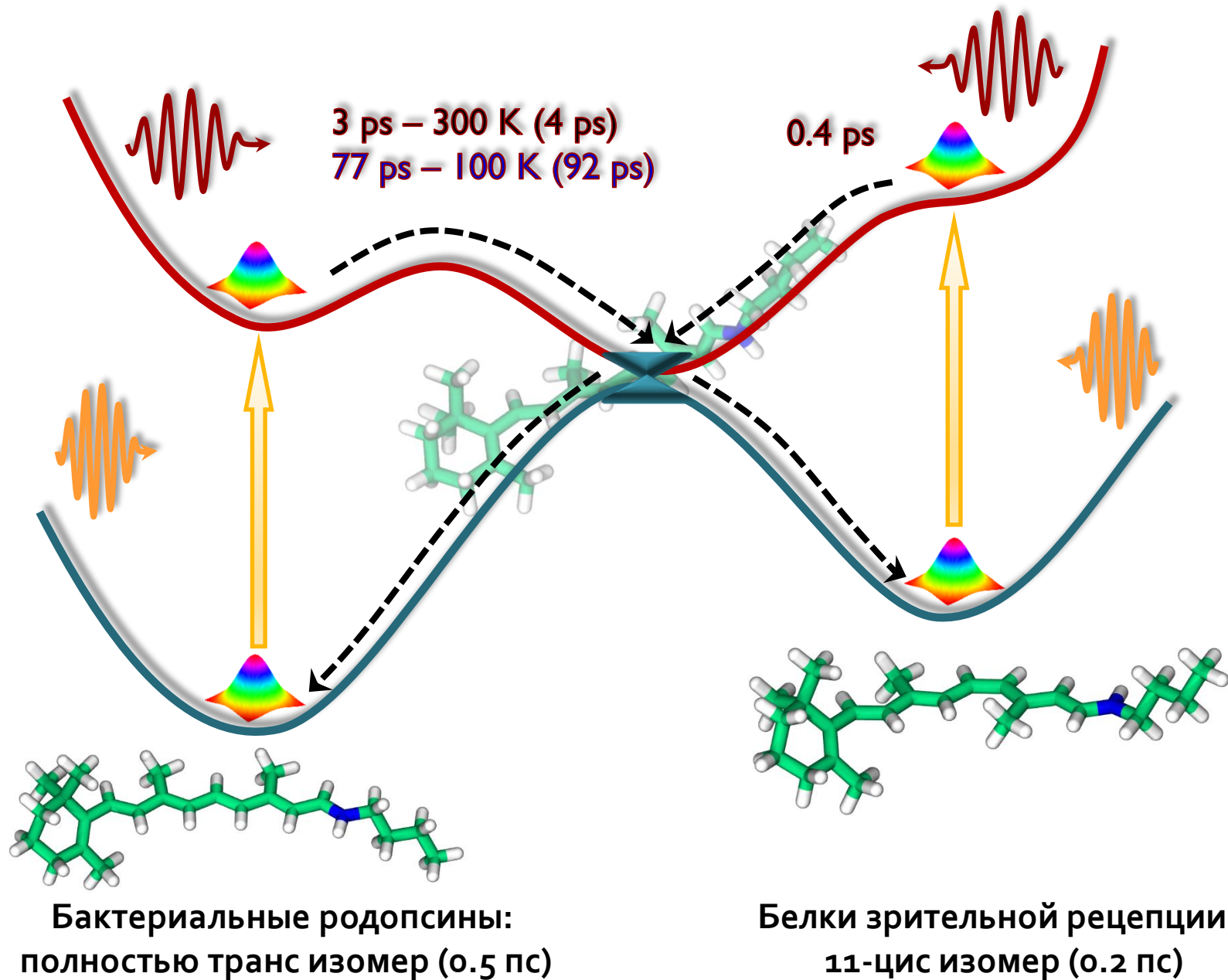
Потенциал внутреннего вращения



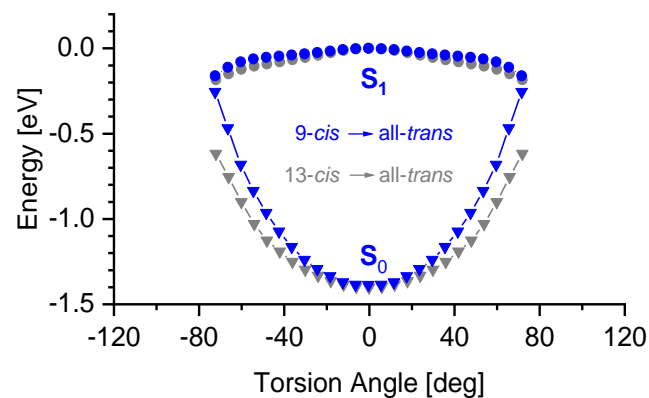
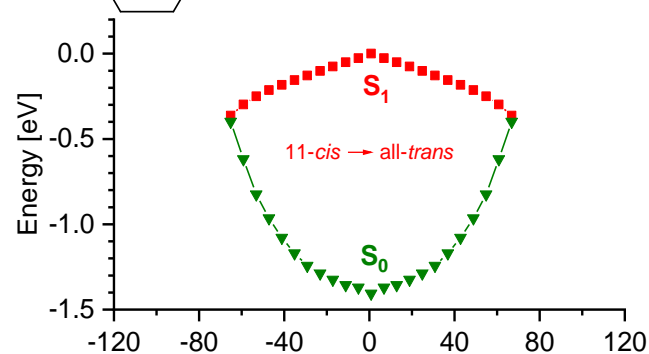
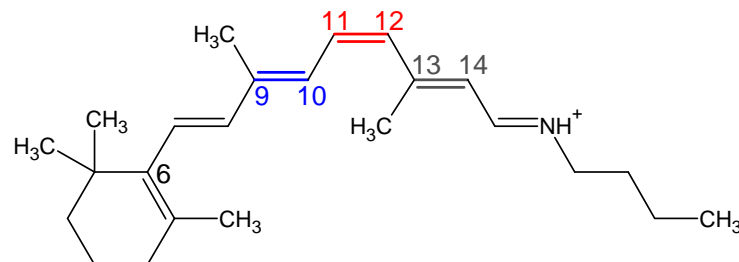
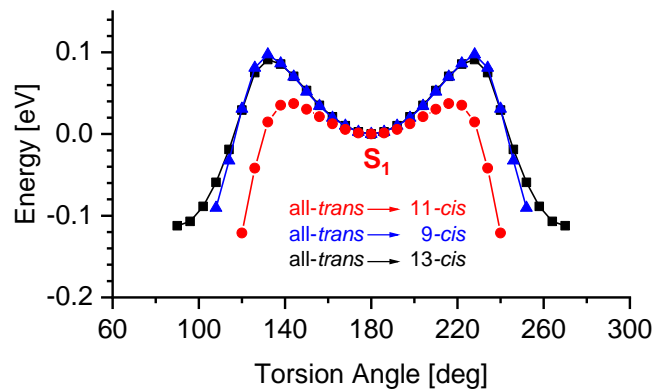
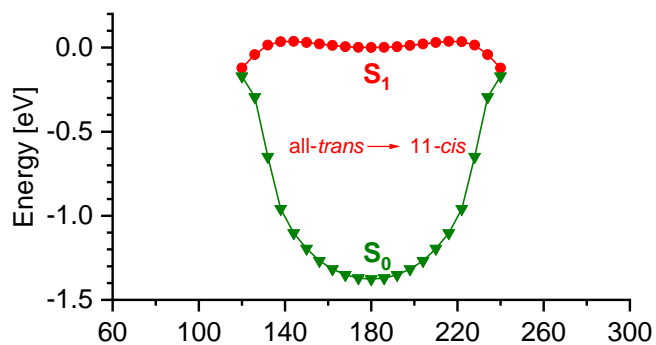
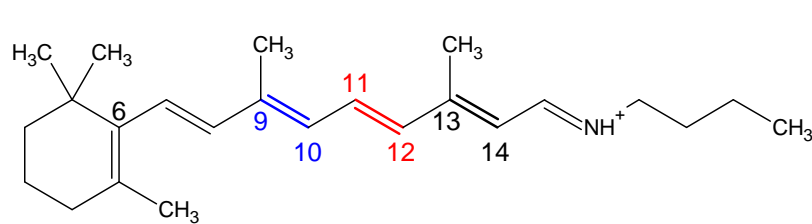
Электронно-колебательный спектр



Механизм фотоизомеризации в газовой фазе



Профили пути наименьшей энергии



Метод: RI-XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(12,12)/cc-pVDZ

Вычислительные затраты

Размер системы (средний)

- 63 атома (H, C, N, O), 188 электронов
- 565 базисных функций
- Размерность активного пространства 226512 КФС
- Построение профиля пути наименьшей энергии вдоль выделенной координаты (6 профилей)
 - 11-13 точек вдоль профиля, полученных при оптимизации геометрических параметров в пространстве внутренних координат с размерностью 182
- 5 итераций для каждой точки на профиле
- на каждой итерации вычисляется численный градиент:
 - 367 вычислений энергии в точке

Ресурсы

- Ломоносов – 1, очередь – regular4,
 - 127 узлов, 1016 ядер
 - 3 прохода на итерацию, 1 проход – 1 час (зависит от размера)

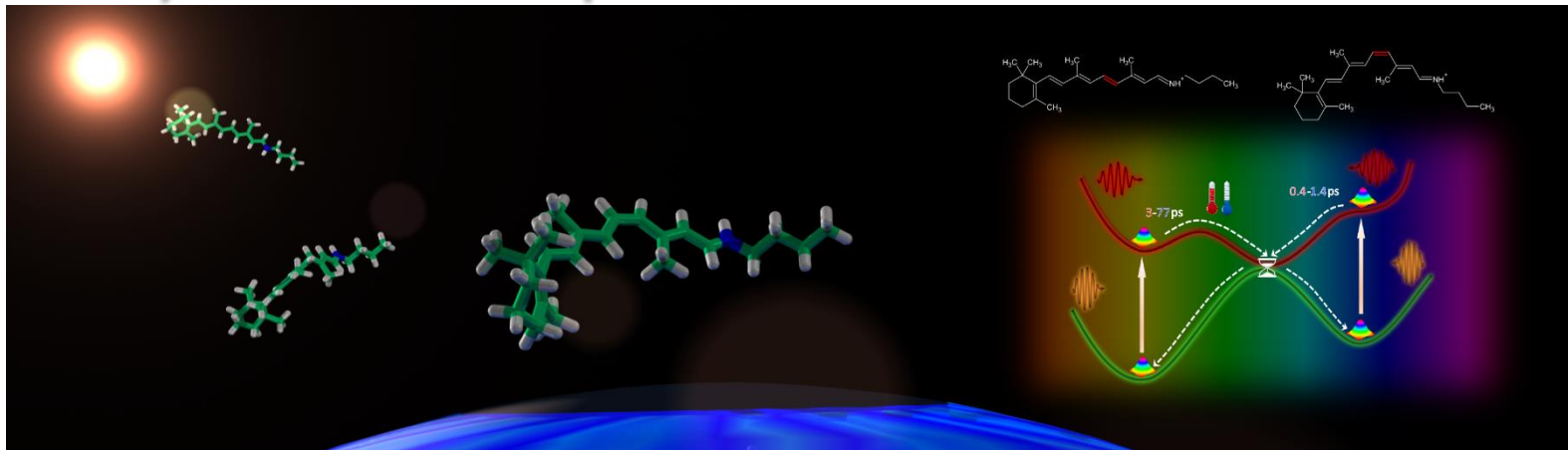
Затраты

расчет градиента в точке – 3 часа

1 точка профиля – 15 часов

профиль – 165 часов (7 суток) – могло быть около двух суток

Результаты проекта

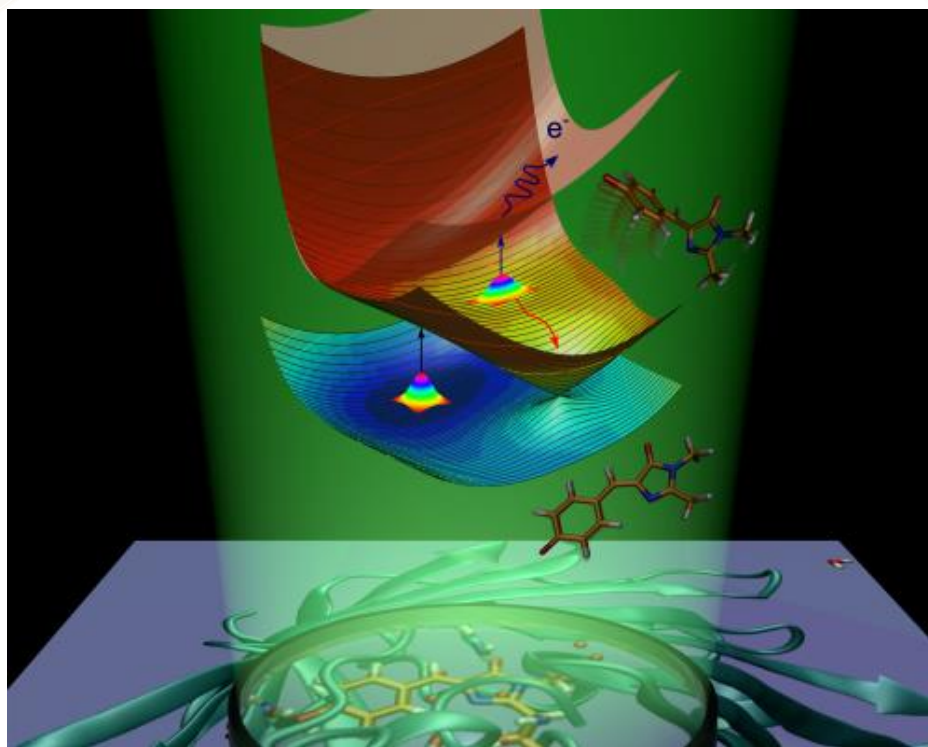


Избранные публикации

1. Kiefer H.V., Gruber E., Langeland J., Kusocek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. *Intrinsic photoisomerization dynamics of protonated Schiff-base retinal*. **Nature communications** **2019**, 10, 121
2. Anstöter C.S., Gartmann T.E., Stanley L.H., Bochenkova A.V., Verlet J.R.R. *Electronic structure of the para-dinitrobenzene radical anion: a combined 2D photoelectron imaging and computational study*. **Phys. Chem. Chem. Phys.** **2018**, 20, 24019-24026 – HOT Article
3. Svendsen A., Kiefer H.V., Pedersen H.B., Bochenkova A.V., Andersen L.H. *The origin of the intrinsic fluorescence of the Green Fluorescent Protein* **J. Am. Chem. Soc.** **2017** 139, 8766
4. Bochenkova A.V. et al. *Mechanism of resonant electron emission from the deprotonated GFP chromophore and its biomimetics* **Chemical science** **2017**, 8, 3154.

Научная значимость и применение

- установление молекулярных механизмов функционирования живых систем и биомедицинские приложения
- управление откликом светочувствительных биосистем с помощью точечных мутаций и внешних воздействий
- создание новых гибридных бионаносистем на основе фотоактивных белков и плазмонных наноструктур для применения в биосенсорных технологиях и медицине



лаборатория квантовой фотодинамики
кафедра физической химии
химический факультет МГУ

Спасибо за внимание!