

Развитие методов расчета вибронных спектров при колебательной автоэмиссии электронов из возбужденных состояний молекулярных анионов

О.Б. Белецан, А.В. Боченкова

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Зеленый флуоресцентный белок (GFP), впервые обнаруженный у медузы *Aequorea Victoria*, имеет большое значение для практической биологии, в частности, для непрерывного мониторинга экспрессии генов и изменений в живых клетках [1]. При изучении спектральных и фотоэлектронных свойств изолированного анионного хромофора белка GFP особое внимание уделяется низколежащим электронно-возбужденным состояниям в видимой области электромагнитного спектра, перенос электрона из которых обусловлен электронно-колебательным взаимодействием. Такие процессы приводят к появлению низкоэнергетических электронов в фотоэлектронных спектрах и потенциально важны при исследовании процессов фотопереноса электрона из возбужденных состояний хромофора на молекулы окислителя в белке. Целью данной работы является развитие теоретических подходов для исследования неадиабатических процессов фотоионизации биологических хромофоров.

В работе разработан и реализован метод расчета фотоэлектронных спектров и спектров фотоионизации при колебательной автоэмиссии из слабосвязанных электронно-возбужденных состояний молекулярных анионов. Метод основан на расчете матричных элементов неадиабатического взаимодействия в пространстве как электронных Λ_{ba} , так и ядерных переменных в приближении Кондона с учетом эффекта Душинского [2]:

$$W_{an \rightarrow bm} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_i \Lambda_{ba}^{(i)}(Q_0) \left\langle \chi_{bm} \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \chi_{an} \right\rangle_Q \right|^2 \delta(E_{bm} + \varepsilon - E_{an}) \quad (1)$$

$$\Lambda_{ba}^{(i)}(Q_0) = -\hbar^2 \left\langle \Phi_b \left| \frac{\partial}{\partial Q_i} \right| \Phi_a \right\rangle_r \quad (2)$$

где $W_{an \rightarrow bm}$ – вероятность перехода между двумя вибронными уровнями с энергиями E_{bm} и E_{an} , ε – кинетическая энергия вылетевшего электрона, Φ_b , Φ_a – электронные волновые функции конечного (b) и начального (a) состояний, χ_{bm} , χ_{an} – соответствующие колебательные волновые функции в двух электронных состояниях, Q – масс-взвешенные нормальные координаты.

При расчетах также учитывалась неравновесная заселенность колебательных уровней в электронно-возбужденном состоянии молекулярного аниона при возбуждении из основного электронного состояния лазерными импульсами с различной энергией. Матричные элементы вектора неадиабатической связи между электронно-возбужденным и ионизированным состоянием молекулярного аниона в пространстве электронных переменных, спроектированные на нормальные моды, рассчитывались с помощью многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF(2,5)/(aug)-cc-pVTZ+. Вычисления энергий и градиентов в различных электронных состояниях аниона проведены с использованием инвариантной многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVTZ+ [3], колебательный анализ в первом возбужденном электронном состоянии аниона S_1 проведен в варианте XMCQDPT2/CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVTZ. Базисный набор был дополнен диффузными функциями р-типа с очень маленьким показателем экспоненты (10^{-10}), и соответствующие молекулярные орбитали, имитирующие срыв электрона, включались в активное пространство. Данный подход позволил получить сбалансированные оценки энергий срыва электрона и

смещений поверхностей потенциальной энергии аниона и нейтрального молекулярного остова при усреднении электронной плотности по состояниям валентного и ионизированного типов в рамках одного расчета.

С помощью разработанного метода был исследован механизм колебательной электронной эмиссии из первого электронно-возбужденного состояния S_1 аниона хромофора зеленого флуоресцентного белка pHBDI⁻ при его возбуждении в видимом диапазоне. Установлено, что электронно-возбужденное состояние S_1 изолированного анионного хромофора pHBDI⁻ является слабосвязанным (рис. 1). Рассчитанный вектор неадиабатического взаимодействия S_1/D_0+e показан на рис. 1. Показано, что каналу колебательной автоэмиссии способствуют высокочастотные моды валентных колебаний сопряженной системы, которые также являются фотоактивными при возбуждении S_1/S_0 . Рассчитанные спектры хорошо согласуются с экспериментальными фотоэлектронными спектрами и спектрами фотоионизации и позволяют провести их интерпретацию. Колебательный механизм фотоиндуцированного переноса электрона из первого синглетного возбужденного состояния S_1 и его специфичность открывают новые возможности для направленной окислительной фотоконверсии зеленого флуоресцентного белка в присутствии окислителей.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским научным фондом (грант №22-13-00126).

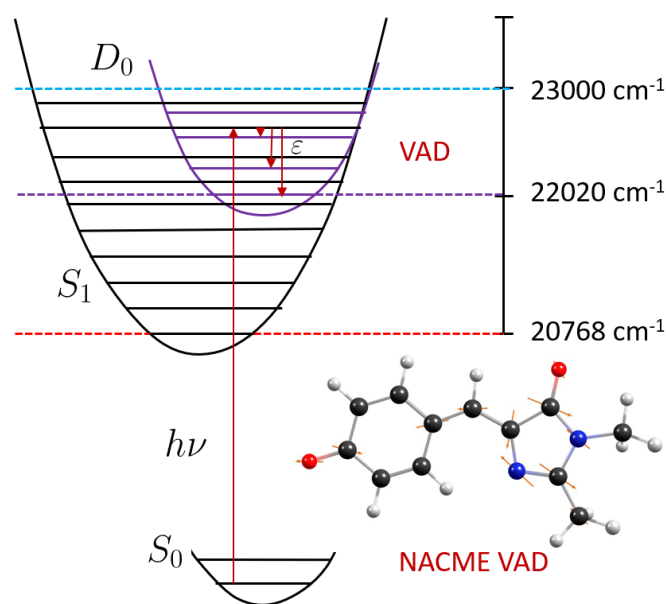


Рис. 1. Энергетическая схема процесса колебательной автоэмиссии электронов из состояния S_1 при возбуждении в видимом диапазоне (красные стрелки). Показаны сечения поверхности потенциальной энергии состояний D_0 , S_1 и S_0 вдоль одной из нормальных мод. ε - кинетическая энергия вылетевших электронов. Оранжевыми стрелками показаны смещения вдоль рассчитанного вектора неадиабатической связи (NACME VAD), отвечающие валентным колебаниям сопряженной системы хромофора.

Литература

1. Tsien R. The green fluorescent protein // Ann. Rev. Biochem. 1998. V. 67. P 509–544.
2. Duschinsky F. The importance of the electron spectrum in multiatomic molecules. Concerning the Franck-Condon principle // ACTA PHYSICOCHEMICA URSS. 1937. V. 7. P. 551–566.
3. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 214113.