
Photostabilité des biomolécules : vers une modélisation des mécanismes de désactivation des états excités de modèles de protéine.

Valérie Brenner^{*1}, Momir Mališ², Yohan Loquais¹, Ivan Ljubić², Nadia Došlić², Eric Gloaguen¹, Benjamin Tardivel¹, and Michel Mons¹

¹Laboratoire Francis PERRIN (LFP - URA 2453) – CEA, CNRS : URA2453 – LFP, CEA/SACLAY, 91191 GIF SUR YVETTE CEDEX, France

²Ruer Bošković Institute, Div. of Physical Chemistry – Bijenička 54, HR-10002, Zagreb, Croatie

Résumé

Après absorption dans l'UV, les biomolécules sont dotées de **mécanismes de désactivation** des **états excités** assurant leur **photostabilité**. Ces processus (ultra)rapides offrent en effet **un moyen efficace de dissiper l'énergie** sous forme de vibration, évitant ainsi les **dommages structurels** qui peuvent affecter la fonction biologique. Notre connaissance de ces **processus** qui contrôlent la **durée de vie de l'état excité** peut être approfondie à travers **l'étude en phase gazeuse de systèmes modèles** mimant des fragments des constituants du vivant comme les peptides pour les protéines. Dans ce cadre, nous avons développé une **stratégie calculatoire innovante** faisant appel à des **méthodes de chimie quantique sophistiquées** (dynamique non-adiabatique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, méthode couplé cluster à l'ordre 2 et méthode multiréférence en orbitales localisées) qui permet non seulement la **caractérisation des premiers états excités** de ces systèmes (états localement excités et états à transfert de charge) mais aussi une modélisation des **surfaces d'énergie potentielle** de ces états (localisation des intersections coniques et détermination des coordonnées pertinentes des mécanismes de relaxation) afin d'en appréhender la **dynamique électronique**. Cette approche théorique, combinée à des **expériences pompe-sonde de spectroscopies sélectives en conformation**, a récemment mis en évidence sur des mono-peptides protégés, et ce pour la première fois, le **rôle de "quenching"** du groupe amine primaire (via un état localement excité np* de la liaison peptidique) ainsi que l'effet de l'énergie vibrationnelle qui facilite l'accès à l'intersection conique.^{1,2} Cette approche est maintenant appliquée à des dipeptides et des mono-peptides hydratés.

Unravelling the Mechanisms of Radiationless Deactivation in Model Peptides Following Photoexcitation of a Phenylalanine Residue M. Mališ et al, JACS 134, 20340 (2012).

Non-radiative Relaxation of UV Photoexcited Phenylalanine Residues: Probing the Role of Conical Intersections by Chemical Substitution, M. Mališ et al, PCCP 16, 2285 (2014).

*Intervenant

Mots-Clés: Dynamique électronique de biomolécules, Calculs d'états excités, Dynamique non, adiabatique, Methodes Coupled Cluster et multiréférence