

---

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

Valérie Brenner<sup>\*1</sup>, Momir Mališ<sup>2</sup>, Yohan Loquais<sup>1</sup>, Ivan Ljubić<sup>2</sup>, Nadia Došlić<sup>2</sup>, Eric Gloaguen<sup>1</sup>, Benjamin Tardivel<sup>1</sup>, and Michel Mons<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Ruer 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.<sup>1,2</sup> 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