

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

V. Brenner,^{1,2} M. Mališ,³ Y. Loquais,^{1,2} I. Ljubić,³ N. Došlić,³ E. Gloaguen,^{2,1} T. Tardivel^{1,2} and M. Mons.^{1,2}

¹CEA, IRAMIS, SPAM, Laboratoire Francis Perrin URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

²CNRS, INP, Laboratoire Francis Perrin URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

³Ruđer Bošković Institute, Div. of Physical Chemistry, Bijenička 54, HR-10002, Zagreb, Croatia.

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 $n\pi^*$ 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.

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

[2] *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).