**Моделирование процессов безызлучательной релаксации высоколежащих состояний анионов биологических хромофоров**

***Кулиев Р.Г., Белецан О.Б.***

*Студент, 4 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail:* *kulievr@mail.ru*

Флуоресцентные белки обладают необычайным разнообразием возможных путей релаксации возбужденных состояний при фотопоглощении. Помимо флуоресценции наблюдаются каналы безызлучательной релаксации – сверхбыстрая внутренняя конверсия и перенос электрона в белковом окружении на различные молекулы окислителя. Такое разнообразие обусловлено как свойствами самой хромофорной группы, так и влиянием белкового окружения. Целью данной работы является изучение механизмов безызлучательной релаксации из высоколежащих электронно-возбужденных состояний анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка (GFP) в газовой фазе.



Рис. 1. Возможные механизмы релаксации анионного хромофора

Квантово-химические расчеты проводились с использованием метода XMCQDPT2[5]/SA(5)-CASSCF/(aug)-cc-pVDZ. Резонанс Фешбаха (S2) является более «темным» состоянием по отношению к резонансу формы (S3) при возбуждении из основного состояния в УФ диапазоне. Двухэлектронный процесс распада резонансного состояния Фешбаха делает его более медленным по сравнению с одноэлектронным процессом распада резонанса формы. Однако в области вертикального перехода наблюдается квазивырождение этих состояний, что делает возможным наличие безызлучательного перехода. Вследствие этого наблюдается конкуренция двух быстрых каналов, связанных с отрывом электрона и внутренней конверсией.

В работе построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) первых пяти электронных состояний вдоль координаты вращения по двойной связи мостикового фрагмента хромофора. Показано, что безызлучательный переход из резонанса формы в резонанс Фешбаха является безбарьерным. Установлено наличие переходного состояния на пути к каскаду конических пересечений, связанного с задействованием координат реакции вращения по одинарной связи и пирамидализации центрального атома углерода мостикового фрагмента. Впервые показано, что внутренняя конверсия через каскад конических пересечений, связанная с динамикой ядерной подсистемы, может приводить к сверхбыстрой безызлучательной релаксации анионного хромофора белка GFP в основное состояние, конкурируя с традиционными каналами отрыва и переноса электрона при возбуждении в УФ диапазоне.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00086).*