

# Elektroninių ir virpesinių savybių modeliavimas karotinoidams

## Electronic and Vibrational properties modeling for carotenoids

Mindaugas Macernis<sup>1</sup>

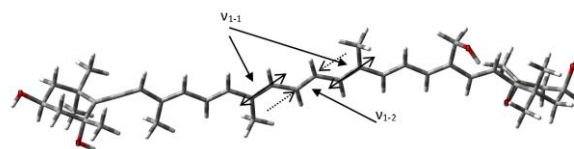
<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius  
[mindaugas.macernis@ff.vu.lt](mailto:mindaugas.macernis@ff.vu.lt)

Karotinoidai yra konjuguotos, teisos molekulės su pasikartojančiais terpeno jungtimis, kurios dalyvauja atliekant daugelį biologinių funkcijų. Šios molekulės suteikia spalvą vaisiams, gelėms ir gyvūnams, o tai galima priskirti prie sudėtingų signalų perdavimų procesų. Karotinoidai taip pat dalyvauja ir fotosintetiniuose procesuose, kur tiek padeda surinkti šviesos energiją chlorofilams, tiek dalyvauja fotosintetinių organizmų fotoapsaugoje. Gamtoje yra priskaičiuojama didelė karotinoidų įvairovė, kurių yra virš 1100 [1]. Pagrindinė siejanti karotinoidų molekulių savybė yra polieninė grandinė, kuri pasižymi  $C_{2h}$  molekuline simetrija. Ši simetrija paaiškina karotinoideuose egzistuojančią leistinę S2 šuolį ir draustinį S1, kuris optiškai nepasiekiamas dėl simetrijos savybių. Tačiau karotinoidai nėra pilnai simetrinės molekulės ir dažniausiai tarpusavyje skiriasi galuose esančiais junginiais, o tai perturbuoja pačią struktūrą, kuri stebima tiek Ramano spektruose, tiek optinėje sugirtyje.

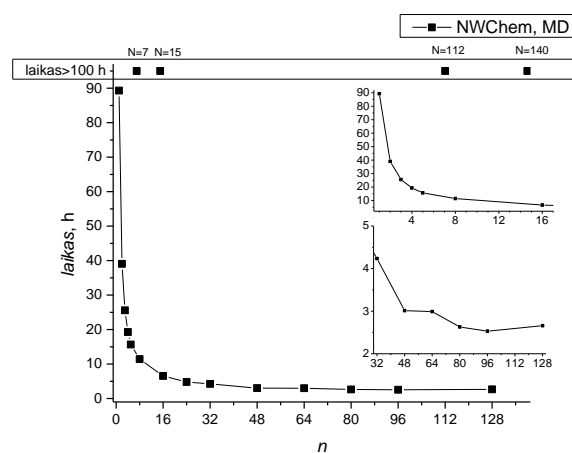
Kaip ir polieninės grandinės, taip ir karotinoidai gali būti klasifikuojami pagal konjuguotos grandinės ilgį. Dėl struktūrinių savybių karotinoidai patikslinami efektyviu konjugacijos ilgiu, kuris aiškiai gali būti stebimas Ramano spektruose identifikuojant spektrines linijas kaip  $v_1$ ,  $v_2$  ir  $v_3$  [2]. Visgi toks aprašymas neįvertina papildomų procesų, kurie vyksta karotinoideuose. Pastarieji procesai yra nulemti tiek baltyminės, tiek tirpalo aplinkų [3], ar tiek susidariusių įvairių kompleksų su karotinoidais. Viena iš tokių karotinoidų klasė apima aleno grupę turinčias struktūras kaip Vauksheriaksantinas (1 pav.), Fukoksantinas, 19-, Butanoyloxyfukoksantinas. Jos pasižymi papildoma vidinio krūvio pernašos būseną (ICT), krūvio pernašos būseną (CT) su chlorofilais, netipine efektyviam konjugacijos ilgiui S2 būseną bei Ramano spektru.

Šio darbo tikslas išnagrinėti kvantinės molekulių dinamikos skaičiavimo galimybes. Suskaičiuoti ir išanalizuoti sužadintas būsenas bei Ramono spektrus skirtingų ilgio karotinoidams. Buvo adaptuotas NwChem paketas superkompiuteriui (2 pav.), atlikti modeliavimo darbai. Spektrai suskaičiuoti naudojant tankio funkcionalų teorijas bei Gaussian 16 paketą.

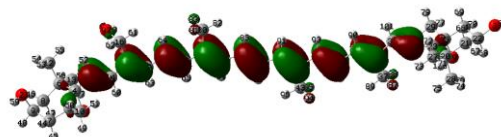
Superkompiuterio skaičiavimo našumas stipriai priklauso nuo pasirinkto skaičiavimo subklasterio bei jo parametrų. Nagrinėjant pasirinktus karotinoidus nustatytas Ramano  $v_1$  spektrinės linijos skilimas (1 pav.) bei gauta, kad efektyvinis konjugacinis ilgis nesutampa nagrinėjant sugerties (3 pav.) ir Ramano spektrus.



1 pav. Vaukserantino struktūra: rodyklės nurodo ties Ramano  $v_1$  dviejų virpesių pagrindines viepėjimo modas.



2 pav. Kvantinės molekulių dinamikos skaičiavimai, keičiant skaičiavimo mazgų skaičių.



3 pav. Aleno grupė Vaukserantino polieninę grandinę pailgina iki  $N=9$ .

Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Saulėtekis.

*Reikšminiai žodžiai: tankio funkcionalas, karotinoidai, sužadintos būsenos.*

### Literatūra

- [1] J. Yabuzaki, *Carotenoids Database: structures, chemical fingerprints and distribution among organisms*. Database (Oxford), **1**, (2017).
- [2] S. Streckaite, M. Macernis, F. Li et al., *J. Phys. Chem. A*, **124**, 2792-2801, (2020).
- [3] M. Macernis, A. Bockuviene, R. Gruskiene et. al., *J. Mol. Str.*, **1226**, 129362, (2021).