

Biomolekulide optiliste spektrite modelleerimine.

On hästi teada, et biomolekulide optiline aktiivsus sõltub oluliselt kasutatavast keskkonnast ja rõhust süsteemis. Eksperimentaalsed mõõtmised erinevate keskkondade ja rõhkude vahemike kohta on andnud mitmekülgset informatsiooni klorofüllide ja teiste biomolekulide omaduste kohta. Ometi pole kõiki eksperimentaalseid tulemusi lihtne ilma täiendava informatsioonita seletada. Üheks võimaluseks seda lisainformatsiooni saada on kvantkeemilised ja molekulaarmehhaanilised arvutused. Käesoleva uurimuse peamiseks eesmärgiks on bakterklorofüllide ja teiste fotosünteesis osalevate biomolekulide spektrite modelleerimine teoreetilise keemia vahenditega erinevates tingimustes (rõhk, lahusti) ning tulemuste võrdlemine eksperimentaalselt mõõdetud optiliste spektritega.

Spektrite arvutamiseks kasutatavad teoreetilised meetodid eeldavad suhteliselt kõrgel tasemel arvutatud molekulide geomeetriaid (aatomite vastastikune paigutus). Lahuse ja rõhu mõju arvestamiseks kasutuskõlbliku täpsuse saavutamiseks tuleb aga mudelisse kaasata paarsada kuni tuhatkond lahusti molekuli. Arvutusvõimsuste lõplikus välistab paraku mitmetuhande aatomiga süsteemide korral kõrgema tasemega arvutusmeetodite kasutamise. Üheks vähestest võimalustest niisuguste komplekssete süsteemide modelleerimiseks on kombineeritud arvutusmeetoodika kasutamine.

Kombineeritud lähenemise korral kasutatakse järjest suureneva täpsusega (ja arvutusmahuga) meetodeid järjest väiksemate süsteemi (üksik biomolekul lahusti keskkonnas) mudeli osade modelleerimiseks. Eetri keskkonnas bakterklorofüllil arvutamisel on peamiseks (suurimaks) mudeliks bakterklorofüllil molekul, mille solvaatkatte (keskkonna) moodustavad 300-1000 diütüüleetri molekuli. Esimese mudeli geomeetria optimeeritakse molekulaarmehhaanika vahenditega. Seejärel optimeeritakse biomolekuli geomeetria koos paarikümne lähima solvendimolekuliga juba poolempiirilisel kvantkeemilisel tasemel või lihtsaimate *ab initio* Hartree Fock (HF) meetoditega. Võimalik on veelgi väiksema mudeli osa geomeetria optimeerimine kõrgema taseme HF või tihedusfunktsionaali meetoditega. Elektronüleminekute spektri arvutuseks kasutatakse seejärel poolempiirilist ZINDO/CIS meetodit, baseerudes eelnevalt teiste meetoditega optimeeritud molekulide geomeetrial. Saadud teoreetilisi spektreid on mõnedel juhtudel eksperimentaalsete spektritega võrdlemiseks vaja veel vähimruutude meetodi abil korrigeerida.