ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Рукин Павел Сергеевич

Теоретическое моделирование влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на спектральные свойства красителей, используемых в оптических хемосенсорах

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. х. н., проф. Багатурьянц А. А.

Москва — 2018

Обозначения и сокращения.

DFT — density functional theory, теория функционала плотности

TDDFT — Time dependent DFT, нестационарная теория функционала плотности

DPAA — краситель 9-дифениламиноакридин

ZnP — Zn(II)-порфирин

ZnTTP — Zn(II)-тетрафенилпорфирин

$DBMBF_2$ — дибензоилметанат дифторида бора

RHO — сульфородамин

TAMRA — карбокситетраметилродамин

PCM — polarizable continuum model, модель поляризационного континуума

IEF PCM — версия модели поляризационного континуума в формализме интегральных уравнений

SMD — Solvation model density, модель сольватаци основанная на электронной плотности растворителя

QM/MM — Quantum mechanics/molecular mechanics, гибридный подход основанный на использовании квантовой и молекулярной механики

КТ — квантовая точка

GEPOL — программа расчета формы молекулярной поверхности

2DES — Two dimensional electronic spectroscopy, двухмерная электронная спектроскопия.

LSA — приближении локальной спиновой плотности

GGA — метод обобщенного градиента

CA — связанный атом

Оглавление

Введение 5
1. Литературный обзор 11
1.1. Оптические хемосенсоры 11
1.1.1. Дифениламиноакридин (DPAA) 11
1.1.2. Zn(II)-тетрафенилпорфирин и его производные 12
1.1.3. Дибензоилметанат дифторида бора 15
1.1.4. Родаминовые гетеродимеры 18
1.2. Использование теории функционала плотности (DFT) для расчета спектроскопических свойств молекул 23
1.2.1. Гибридный функционал CAM-B3LYP 25
1.2.2. Дисперсионное Ван-дер-ваальсово взаимодействие 28
1.2.3. Параметризованный функционала B97-D: 30
1.2.4. D3 приближение 32
1.3. Континуальная модель для описания молекулярного окружения 38
1.4. Комбинирование квантово-химических и механико-математических моделей 48
1.5. Использование многомодовой модели смещенных гармонических осцилляторов для описания вибронной структуры спектра 56
1.6. Механизмы уширения спектральной линии 61
1.7. Анализ натуральных молекулярных орбиталей 63
2. Методика расчетов. 66
2.1. Расчет энергий образования комплексов флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина с молекулами аналитов методом теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки (DFT-D) 66
2.2. Расчеты спектров свободного Zn(II)-тетрафенилпорфирина и Zn(II)-порфирина, а также образование ими комплексов с аминами 66
2.3. Расчеты формы полосы спектров поглощения гибких органических хромофоров на примере $DBMBF_2$ и его производных 67

2.4. Расчет оптически активных мод и формы полосы спектра поглощения родаминового гетеродимера RHO-TAMRA 70
3. Результаты 76
3.1. Расчет энергий образования комплексов флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина с молекулами аналитов методом теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки (DFT-D) 76
3.2. Расчеты спектров свободных Zn(II)-тетрафенилпорфирина и Zn(II)-порфирина, а также образование ими комплексов с аминами 81
3.3. Расчеты формы полосы спектров поглощения гибких органических хромофоров на примере $DBMBF_2$ и его производных 89
3.4. Расчет формы полосы спектров поглощения родаминовых гетеродимеров 107
4. Выводы 127
Список литературы. 129

Введение

Актуальность темы. Оптические хемосенсоры применяются для определения токсичных веществ в промышленности, биомедицинских целях, экологическом контроле.

Оптический отклик в системе обеспечивает молекула-индикатор, которая изменяет свои спектральные характеристики при взаимодействии с анализируемыми молекулами (аналитами). Аналитическим сигналом оптических хемосенсоров является изменение положения, интенсивности или формы полосы поглощения или флуоресценции индикатора в присутствии детектируемого аналита в исследуемой среде. В роли молекул-индикаторов используются органические красители, в которых специфические взаимодействия со средой существенно влияют на спектральные свойства низко-лежащих возбужденных состояний. Молекула-краситель вместе с участком поверхности, на которую она иммобилизована образует рецепторный центр (РЦ).

Свойства, которыми должны обладать оптические хемосенсоры являются избирательность, высокая чувствительность, быстрый отклик и возможность детектирования предельно низких концентраций аналитов при простом механизме детектирования аналитического сигнала.

За последние 20 лет значительно вырос уровень развития методов молекулярной динамики и квантовой химии, что теперь позволяет описать спектральные свойства молекулы красителя, оценить эффекты заместителей, а также эффекты ограниченного конформационного пространства красителя в РЦ на его спектральный отклик. Таким образом, компьютерное моделирование открывает возможности рационального дизайна фотоактивных компонентов оптических хемосенсоров. Исследование особенностей связывания аналита с РЦ, наряду с анализом факторов, зависящих от химической структуры и влияющих на форму полосы поглощения/флуоресценции индикатора дает возможность повышения эффективности и селективности хемосенсора.

Проблемой остается выработка подходов и выбор приближений из всего многообразия современных методов моделирования для описания и анализа свойств конкретных хромофорных систем, что является важной частью данной работы.

Цели диссертационной работы:

1. Разработка методики моделирования спектров поглощения для супрамолекулярных комплексов на основе расчетов *ab initio.* Оценка факторов, влияющих на точность и правильность расчета спектра (межмолекулярного взаимодействия; присутствия растворителя и т.д.).
2. Исследование эффектов взаимодействия индикатора с молекулой-аналитом на спектральные свойства индикатора на примере комплексов 9-дифениламиноакридина (DPAA) и Zn(II)-тетрафенилпорфирина (ZnTTP).
3. Изучение влияния структурных особенностей индикатора на форму полосы поглощения красителя: а) Сравнение вибронной структуры спектра поглощения красителя с заместителями в различных положениях хромофорного фрагмента дибензоилметаната дифторида бора ($DBMBF_2$). б) описание эффектов взаимной ориентации мономеров родаминовго гетеродимера (сульфородамина RHO, и карбокситетраметилродамина, TAMRA) на энергии и силы осцилляторов вертикальных электронных переходов системы.

В соответствии с целями диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

1. Определить структуры и рассчитать энергии образования комплексов красителя DPAA с рядом малых молекул-аналитов (метанол, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран, бензол, аммиак, формальдегид и ацетальдегид).
2. Рассчитать спектры поглощения ZnTPP в различных моделях растворителей. Выбрать оптимальный метод учета эффектов растворителя для молекулярных комплексов ZnTPP–1,2-дихлорэтан.

3. Рассчитать сдвиги полос спектров поглощения при образовании комплексов ZnTPP с различными аминами (метиламин, диметиламин, триметиламин, аммиак, пиридин).

4. Смоделировать вибронную структуру спектра поглощения $DBMBF_2$ и его производных. Провести анализ оптически активных мод и описать вклады от внутримолекулярных колебаний для заместителей в орто-, мета-, и пара-положения бензольного кольца.

5. Воспроизвести форму спектра поглощения и определить оптически активные моды RHO–TAMRA. Рассчитать спектр поглощения методом усреднения по ансамблю, построенному на основе молекулярно-динамической (МД) траектории хромофора в сложном окружении.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием теории функционала плотности (DFT) с учетом дисперсионной поправки (DFT-D) и нестационарной теории функционала плотности (TDDFT). Для учета окружающей среды использовались континуальные модели среды, а также гибридная модель QM/MM. Для построения вибронной структуры спектров поглощения использовалась модель смещенных гармонических осцилляторов Лакса[1].

Научная новизна результатов: Разработан подход, в котором используется деконволюция спектра на компоненты, отвечающие “мягким” и “жестким” модам в рамках многомодовой модели смещенных гармонических осцилляторов М. Лакса для моделирования вибронной структуры полос поглощения. Этот подход позволяет оценить вклады различных структурных фрагментов хромофора и ближайшего окружения – внутри- и межмолекулярных мод – в спектр поглощения красителя. В рамках предложенной методики объяснена зависимость формы полос спектров поглощения производных $DBMBF_2$ от наличия заместителя и от его положения. На примере красителя RHO-TAMRA описана вибронная структура его спектра поглощения в сложном окружении. Исследованы оптически активные моды

гетеродимера с явным учетом ближайшего окружения. Построение спектра методом усреднения по ансамблю позволяет учесть различные взаимные ориентации мономерных фрагментов и более точно описать спектр поглощения.

Показано, что учет дисперсионной поправки при расчете энергий образования комплексов DPAA с молекулами аналитов приводит увеличению статистических весов структур, чьи спектры согласуются с экспериментом. Использование континуальной модели сольватации (SMD) оптимален для расчетов спектров поглощения ZnTPP и его производных. Изучено влияние аминов, как класса, при образовании комплексов с ZnTPP на изменение положения полос спектров поглощения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Спектры поглощения красителей в некоординирующих растворителях хорошо воспроизводятся с помощью расчетной методики, учитывающей: дисперсионные взаимодействия, специфические контакты, такие как водородные связи, растворитель в виде континуальной и/или дискретной модели, конформационную изомерию хромофора с помощью статистических весов конформеров, а также вибронную структуру электронных переходов.
2. Структура спектров поглощения производных $DBMBF_2$ в первую очередь определяется двумя низшими электронными переходами, относительная интенсивность которых зависит от положения кислородосодержащего заместителя.
3. Анализ вибронной формы полос в терминах мягких (уширяющих) и жестких (структурообразующих) мод позволяет объяснить зависимость формы полос поглощения красителей от их структуры и окружения.
4. Хотя спектры отдельных хромофоров RHO-TAMRA хорошо воспроизводятся в гармоническом приближении в рамках модели Лакса, для

моделирования спектра всего гетеродимера в сложном окружении (вода+ДНК) требуется явный учет ближайшего окружения бихромофора и статистический анализ его геометрических параметров.

Научная и практическая значимость. Предложенные методы компьютерного моделирования спектральных свойств красителей могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов для применения в оптических хемосенсорах, органической электронике и молекулярных компьютерах. Теоретическое моделирование позволит значительно сократить затраты времени и материальных ресурсов на проведение дорогостоящих экспериментов. Созданная методика в настоящее время применяется в ЦФ РАН (Грант Российского Научного Фонда (РНФ) № 14-43-00052).

Личный вклад диссертанта заключается подробном анализе литературы, выборке методов и приближений, постановке целей и задач работы, проведении квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов с использованием современных программных пакетов, интерпретации и анализе результатов, написании публикаций и подготовке докладов по теме диссертации.

Достоверность. Использованы численные алгоритмы и квантово-химические программные пакеты, хорошо зарекомендовавшие себя и опубликованные в международных журналах, цитируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ. Достоверность результатов подтверждается согласием с экспериментальными данными.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на международных конференциях: «Hands-on Workshop on Density Functional Theory and Beyond…», ICTP, Триест, Италия 2013; E-MRS 2014 Fall meeting, Варшава, Польша, 2014: Modeling Photoactive Molecules, Нант, Франция, 2015; Perspectives in Nano Information Processing, Кэмбридж, Великобритания, 2015; Атомистическое моделирование функциональных материалов (2016, 2017,2018), Москва.

По теме диссертации опубликовано 10 научных печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, и 6 тезисов в сборниках международных конференций.

Структура диссертации. Диссертация включает в себя введение, 3 главы, выводы и список цитируемой литературы, включающий 225 наименований отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 153 страницах и содержит 49 рисунков и 7 таблиц.

1. Литературный обзор

1.1. Оптические хемосенсоры

1.1.1. Дифениламиноакридин (DPAA)

Краситель DPAA (см. Рисунок 1), принадлежащий к ряду 9-аминоакридиновых красителей, был синтезирован в лаборатории Центра Фотохимии РАН [2]. Он является прототипом красителей, кандидатов на использование в оптических хемосенсорах [3,4].

Такие хемосенсоры являются индикаторами таких летучих соединений, как пары аммиака, ацетона и этанола с концентрациями до 100 млн$^{-1}$.

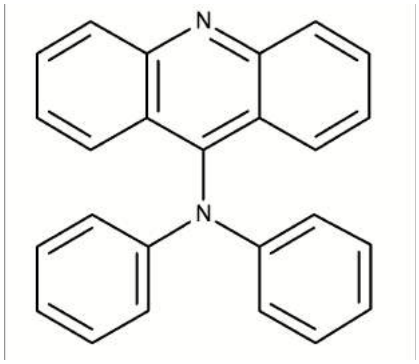


Рисунок 1. Структура красителя DPAA.

Было установлено, что DPAA и некоторые его производные имеют неплоскую геометрию основного состояния, в то время как при протонировании данные структуры имеют тенденцию к образованию плоской структуры. DPAA и его производные характеризуются длинноволновыми полосами флуоресценции с переносом заряда, которые претерпевают батохромные смещения с увеличением полярности растворителя. Наблюдаемое увеличение сдвига с увеличением полярности растворителя указывает на перенос заряда в релаксированном флуоресцентном состоянии в полярной среде. Протонирование красителей уширяет спектры поглощения и флуоресценции в УФ-видимой и далее в видимой области. Выраженные сольватохромные свойства позволяют использовать DPAA и его производные в качестве детекторов полярных органических молекул в флуоресцентных сенсорах [5].

Теоретическое квантово-химическое исследование комплексов типа 1:1 между красителем и молекулами типичных аналитов (ацетонитрил, метанол, ацетон, бензол, аммиак, тетрагидрофуран, формальдегид и ацетальдегид) и влияния их образования на спектры поглощения и флуоресценции DPAA [6, 7] показало, что возможно образование комплексов со структурами двух типов. Назовем их латеральной и стэкинговой. Они отличаются друг от друга взаимным положением молекулы красителя и аналита. Стэкинговые (“сэндвичевые”) структуры характеризуются короткими контактами между акридиновым азотом N и водородом H молекулы аналита, а также между электроотрицательным атомом X (X = O, N, C) молекулы и водородом H фенильного кольца аминогруппы. Латеральные структуры характеризуются контактами между акридиновым атомом N и атомом H молекулы аналита, а также между электроотрицательным атомом X (X = O, N, C) молекулы и атомом H акридинового фрагмента. Рассчитанные спектры флуоресценции для латеральных и стэкинговых структур [7] сильно различались. Сопоставление с экспериментальными спектрами флуоресценции аналгоичного красителя ДТАА (2,7-диметил-акридин-9-ил-ди-пара-толиламина) в соответствующих растворах [3] показало, что согласие с экспериментом наблюдалось именно для стэкинговых структур. Однако расчеты структур и энергий образования комплексов [6] проводились методом функционала плотности (DFT) с функционалом PBE0 [8], не позволяющим учесть дисперсионное взаимодействие. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние учета дисперсионной поправки на рассчитанные структуры и относительные энергии образования комплексов DPAA с молекулами аналитов.

1.1.2. Zn(II)-тетрафенилпорфирин и его производные

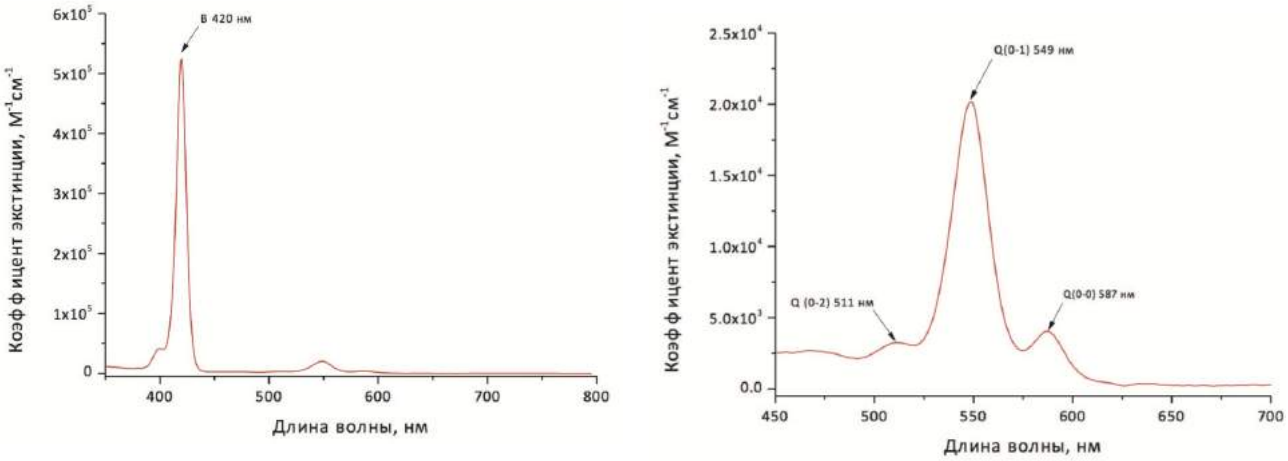
Порфирины цинка, в частности Zn(II)-тетрафенилпорфирин (ZnTPP) предполагается использовать в оптических хемосенсорах, принцип которых основан на изменении флуоресценции квантовой точки (КТ) при взаимодействиях с флуорофором [9]. Механизм, заложенный в предложенном

сенсоре основан на использовании процесса флуоресцентно-резонансного переноса энергии (fluorescence resonance energy transfer, FRET) в системе КТ-флуорофор. Взаимодействие с аналитом может приводить к сдвигу полосы поглощения флуорофора, что в свою очередь приводит к изменению ее перекрывания с полосой испускания КТ. В результате изменяется интенсивность FRET в системе и происходит тушение или разгорание флуоресценции КТ. Было найдено, что между производными порфиринов цинка и КТ наблюдается FRET [10], который проявляется в тушении флуоресценции КТ порфиринами цинка. Взаимодействие порфиринов цинка с аналитами вследствие изменения положения полосы спектра поглощения может приводить к разгоранию флуоресценции КТ.

Молекулы ZnTPP имеют две наблюдаемые полосы поглощения в видимой и ближней УФ-области спектра: малоинтенсивную длинноволновую полосу Q и интенсивную полосу Соре B, которая уже, чем у свободного порфирина цинка (см. **Рисунок 2**). Традиционно спектры порфиринов описываются в терминах четырех-орбитальной модели Гутермана [11]. В этой модели обе полосы поглощения обусловленную линейной комбинацией почти-вырожденных электронных состояний в рамках приближенной D_{4h} симметрии молекулы. Модель Гутермана точно описывает эффект заместителей на спектры порфирина и является исходным приближением для описания непланарных искажений. Более поздние модели электронной структуры порфиринов исследованы с использованием ab initio расчетов в работе [12]. Некоторые из них предполагают наличие более двух наборов состояний для полос Q и полосы Соре. Несмотря на это они подтверждают, что каждая из УФ-видимых полос состоит из квазивырожденных ортогональных переходов обозначаемых B_x и B_y для полосы Соре и Q_x, Q_y, для Q полосы. Спектры поглощения порфирина цинка и некоторых их производных опубликованы в работах [13,14,15,16,17,18].

В металлопроизводных порфиринов интенсивность длинноволновых пиков Q

полосы, сильно зависит от природы металла. Положение обеих полос и общий характер спектра при изменении металла не меняются [19].Точное описание положения интенсивного пика Q полосы является важным для дальнейшего использования данных в системе КТ-флуорофор, так как тушение (разгорание) флуоресценции КТ определяется перекрыванием ее спектра испускания со спектром поглощения металлопорфирина, исполняющего роль индикатора сенсора.



(а) (б)

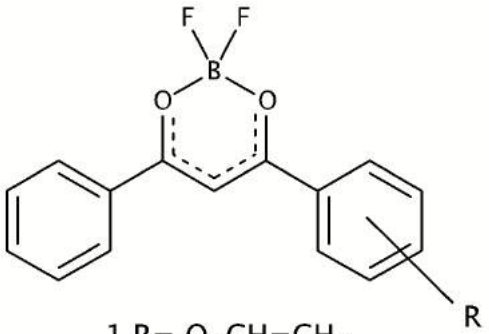
Рисунок 2. а) Видимая область спектра поглощения б) длинноволновая полоса поглощения Zn(II)- тетрафенилпорфирина в 1,2 дихлорэтане [20].

Расчеты свойств основного и возбужденного состояний свободного порфирина представлены в работах [21,22,23]. Теоретическое исследование производных порфирина цинка ZnTPP подробно описано в [24,25]. Так в работе [23] были рассчитаны времена жизни флуоресценции из S2 состояния для ZnTPP равные 2.35, 2.05, 1.49 пс соответственно в растворах этанола, диметилформамида и бензола. В работе [26] проведено сравнение результатов расчетов вертикальных переходов и их сил осцилляторов для комбинированного метода теории функционала плотности (DFT) и многоконфигурационного взаимодействия, нестационарной теории функционала плотности (TDDFT), многокофигурационной теории возмущений Меллера-Плессета и некоторых других методов.

1.1.3. Дибензоилметанат дифторида бора

Дибензоилметанат дифторида бора ($DBMBF_2$) принадлежит к классу β-дикетонатов дифторида бора, фотофизические свойства которых представляют значительный интерес [27,28,29,30]. В частности, эти красители обладают высокими молярным коэффициентом экстинкции и квантовым выходом флуоресценции [31]. Отличительной особенностью этих соединений является способность образовывать интенсивно флуоресцирующие эксиплексы с ароматическими углеводородами (такими как бензол, толуол, ксилол), максимум полос флуоресценции которых сдвигается в сторону длинных волн. Величина сдвига зависит от электронодонорной способности углеводорода. Чем она сильнее у углеводорода, тем больше сдвиг максимума флуоресценции в длинноволновую область.

Фотостабильность $DBMBF_2$ в апротонных растворителях, таких как ацетон, ацетонитрил, тетрагидрофуран, при облучении УФ исследована в работе [32]. В этой же работе были получены значения времен полупревращения $DBMBF_2$ от 3 мин в тетрагидрофуране до 9 ч 40 мин в ацетонитриле.



1 R= O–CH=CH_2
2 R= O–CH_3
3 R= CH_3
4 R= H

Рисунок 3. Химическая структура дибензоилметаната дифторида бора ($DBMBF_2$) и его различных заместителей, исследуемых в работе.

Спектры поглощения и флуоресценции $DBMBF_2$ и его метильных

оксиаллильных и алкоксисилильных производных в полярных и неполярных растворителях были исследованы в [30, 33, 34]. В работе [30] представлены спектры для незамещенного $DBMBF_2$ (см. **Рисунок 3**). В этой же работе обнаружен сольватохромный положительный эффект и выявлено уменьшение констант скорости безызлучательного перехода при увеличении полярности растворителя.

В работе [30] исследовано воздействие паров летучих органических соединений (ЛОС) (см. **Рисунок 4**), таких как ацетон, метанол, толуол и мета-ксилол на спектры поглощения и флуоресценции. В частности, выявлено образование эксиплексов с толуолом и мета-ксилолом, спектр флуоресценции которых сдвинут в длинноволновую область по сравнению со спектром мономера. Продемонстрировано, что $DBMBF_2$ может быть адсорбирован на поверхности силикагеля в мономерной и димерных формах. Было показано, что в силу специфики структуры $DBMBF_2$ (два атома фтора расположены симметрично относительно плоскости кольца), его взаимодействие с матрицей двуокиси кремния не может конкурировать с взаимодействием с молекулой ЛОС.

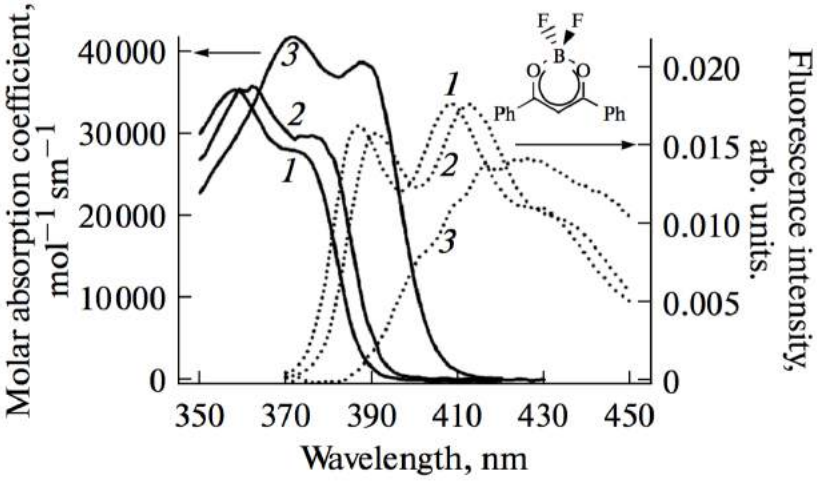
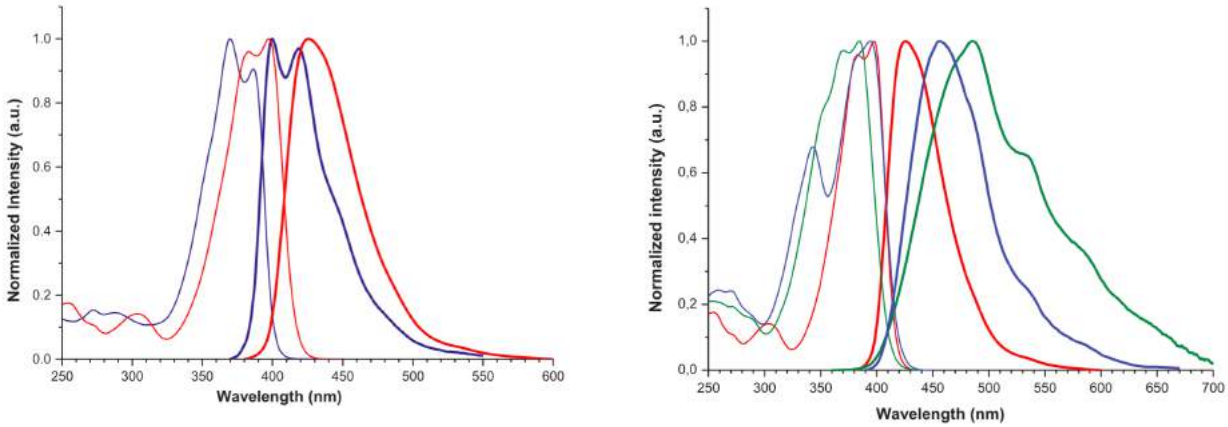


Рисунок 4. Спектры поглощения (сплошная линия) и флуоресценции (точечная) дибензоилметаната дифторида бора в 1) n-гексане 2) тетрахлорметане 3) диметилсульфоксиде. Взято из статьи [30].

В работе [33] были сняты спектры $DBMBF_2$ с оксиаллильными и метильными заместителями на фенильном кольце в различных положениях (см. **Рисунок 5**). Незамещенный $DBMBF_2$ и его пара-метильное производное показывают сходную вибронную структуру спектров. Спектр поглощения пара-метил-$DBMBF_2$ в длинноволновой области имеет пики на 25900 и 27000, а также плечо с низкой интенсивностью на 28330 см$^{-1}$. Замена метила в пара-положении кислородосодержащим заместителем (оксиаллил или пропилоксисилил группой) приводит к батохромному сдвигу (около 700 см$^{-1}$) полосы поглощения из-за электронодонорной природы заместителя. Спектральные полосы мета-замещенных изомеров уширены по сравнению с пара-изомерами, что приводит к усложнению структуры спектра. Орто-изомеры имеют 2 ярко-выраженных пика при 25400 и 29200 см$^{-1}$. Батохромные сдвиги максимумов спектров поглощения пара- и орто- изомеров относительно незамещенной молекулы примерно одинаковы (различие 200 см$^{-1}$), в то время как для мета-изомера сдвиг на ~700 см$^{-1}$ меньше [33].



а) б)

Рисунок 5. Спектры поглощения (узкая линия) и флуоресценции (широкая линия) а) $DBMBF_2$ оксиаллильным заместителем в пара позиции (красный) и метильным заместителем в пара позиции (синий) б) оксиаллильным заместителем в орто-(синий) мета-(зеленый) и пара-(красный) позиции. Взято из работы [33].

Для всех выше указанных изомеров были проведены расчеты геометрических структур в газовой фазе, а также энергии вертикальных

переходов для спектров испускания и поглощения методами DFT и TDDFT [33]. Далее для описания спектра использовалось гауссово размытие отдельных вертикальных переходов без учета вибронной структуры. Однако из-за использования функционала PBE0, несмотря на правильное положение рассчитанных вертикальных электронных переходов, их относительные интенсивности не согласовывались с экспериментальными данными.

Энергии 0-0 переходов при поглощении в производных диоксабориновых флуорофоров были рассчитаны в работе Чибани [35] с использованием нестационарной теории функционала плотности и в приближении континуальной модели PCM для растворителя.

Формы спектральных полос поглощения зависит от взаимного расположения молекулярных фрагментов и их подвижности. В случае $DBMBF_2$ речь идет о положении заместителей в бензольных кольцах, которое может влиять на вибронную структуру спектра, а также приводить к проявлению дополнительные спектральные особенностей.

Определение природы отдельных пиков и их уширения, обусловленного конкретным заместителем, невозможно только по результатам эксперимента. Квантово-химические расчеты в данном случае могут помочь разрешить эту проблему.

1.1.4. Родаминовые гетеродимеры

Значительным успехом в изучении фотосинтетических светопоглощающих процессов является открытие когерентного переноса энергии при условиях близким к физиологическим [36]. Центральным местом в понимании когерентной динамики стало развитие новых сверхбыстрых спектроскопических методов, в частности двухмерной электронной спектроскопии (2DES) [37].

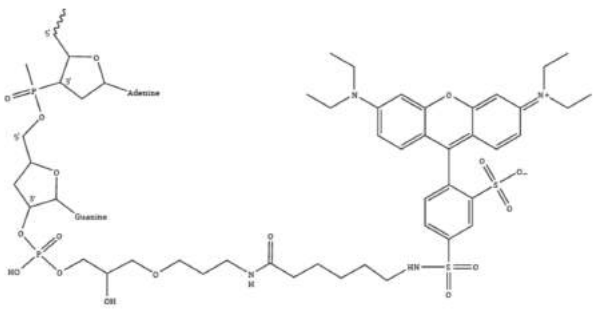
2DES является основным инструментом для получения экспериментальных доказательств эффектов когерентности, признаком которого являются колебания амплитуды сигнала в зависимости от времени

задержки между лазерными импульсами, обычно идентифицируемого как время «заселенности» или «ожидания». Долго сохраняющиеся колебания (~1 пс) были зафиксированы в 2D-спектрах нескольких биологических комплексов и интерпретировались как вызванные за счет квантовых когерентных механизмов переноса энергии [38,39,40,41]. Сохранение этих колебаний для времен гораздо больших, чем по оценкам спектральной ширины линий, предсказывающих электронные времена фазовой релаксации до 100 фс, [42] инициировали оживленные дебаты о их происхождении и механизмах, обусловливающих эти процессы [43,44,45,46,47,48]. Является ли связь с колебаниями фактором, который продлевает, поддерживает или разрушает электронные когерентности, остается открытым вопросом.

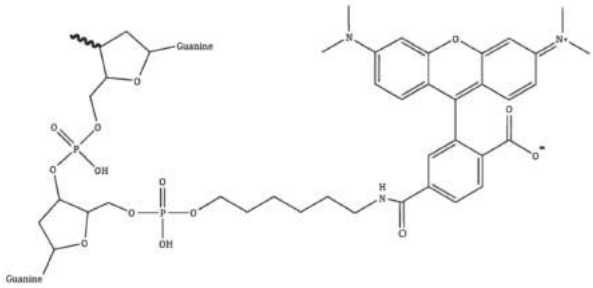
Для выяснения влияния различных мод колебаний на динамическую реакцию при когерентном электронном возбуждении короткими фемтосекундными импульсами в работе [49] была сконструирована упрощенная модельная система гетеродимера родамина, прикрепленного к цепи ДНК.

Составляющими гетеродимера являются карбокситетраметилродамин (TAMRA) и сульфородамин (RHO) (см. **Рисунок 6**). Расстояние между двумя составляющими гетеродимера достаточно короткое, что приводит к стабильности димера, а связь достаточно слаба, чтобы сохранить индивидуальный свойства хромофора.

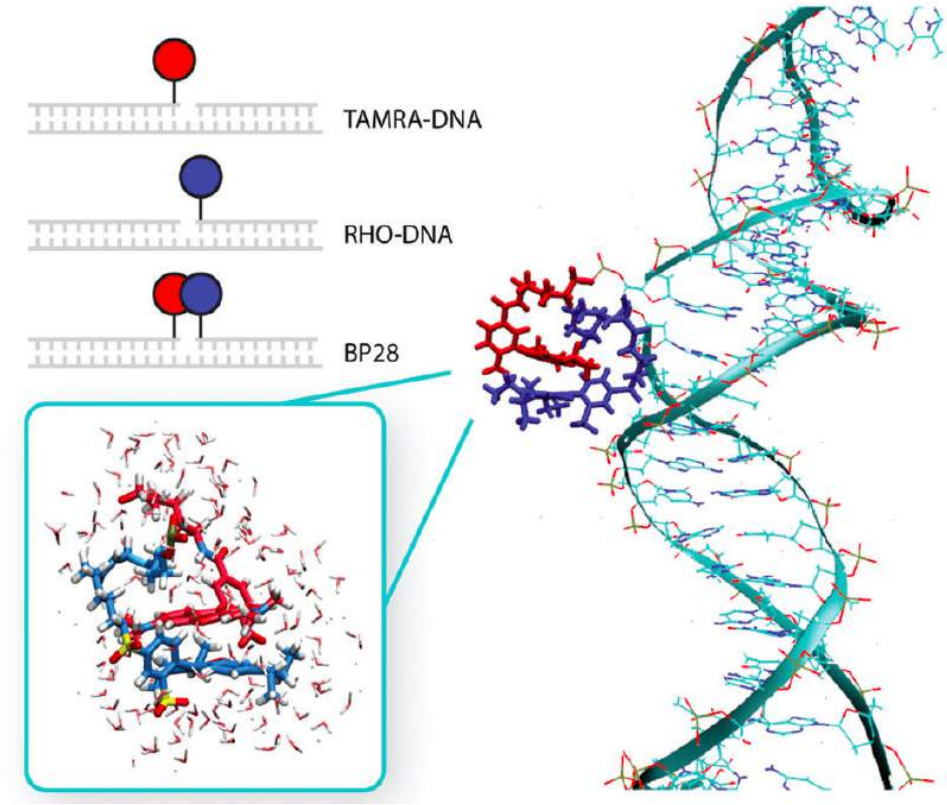
Более ранние исследования проводились с ковалентно связанными димерами [50]. В данной модели хромофоры соединены с помощью нековалентных взаимодействий, как и в биологических комплексах. В данном случае ДНК выступает в роли “штатива”, к которому прикрепрелены сотовляющие гетеродимера. Такой способ сборки обеспечивает последующую когерентную динамику между донором TAMRA и акцептором RHO при когерентном оптическом возбуждении в экспериментах 2DES.



(а)



(б)



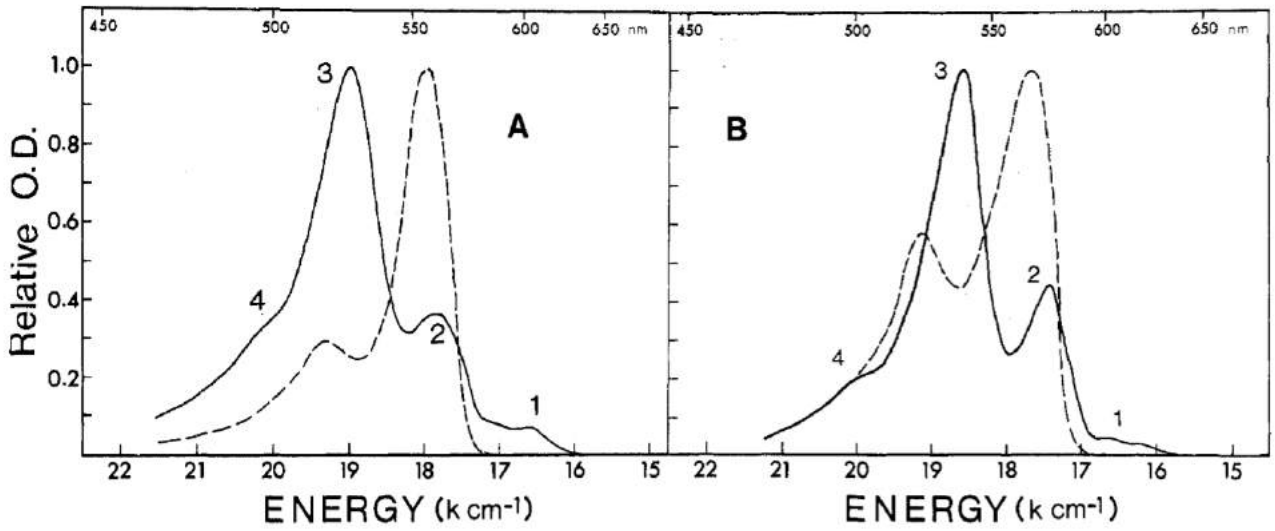
(в)

Рисунок 6. Химические структуры родаминовых красителей, прикрепленных к цепочке ДНК: а) Сульфородамин (RHO) б) карбокситетраметилродамин (TAMRA) в) схематическое представление системы RHO (красный), TAMRA (синий) и равновесная структура гетеродимера BP28 из МД траектории с увеличением, где исследуемая в явном виде на расстоянии 7 А добавлены молекулы воды [50].

Специальные условия возбуждения были спроектированы таким образом, чтобы получился спектральный фильтр, выбирающий соответствующие молекулярные уровни, участвующие в динамике [50]. Современные инструменты анализа данных, способные извлечь с высокой степенью точности информацию, содержащуюся в сложных 2D-спектрах, позволяют интерпретировать экспериментальные данные на разных временных масштабах

[37]. Это позволяет отличать временну́ю эволюцию электронных когерентностей от квантовых биений, имеющих колебательное происхождение. Сравнение с монохроматичными контрольными образцами [51] подтвердили эту идентификацию. Под электронной когерентностью будет подразумеваться когерентная суперпозиция колебательных состояний, принадлежащих к различным электронным состояниям, локализованных на различных фрагментах гетеродимера, а под колебательной — когерентность нестационарного колебательного волнового пакета, движущегося на ППЭ одного электронного состояния.

Отдельно важно отметить, что в отличие от многих красителей димеризация или агрегация которых приводит к резкому уменьшению квантового выхода флуоресценции [52,53] в случае родаминовых красителей остаточная флуоресценция все еще наблюдается [54]. В работе [55] были представлены спектры RHO и родамина B, отличающегося от TAMRA – $N(C_2H_5)$ вместо $–N(CH_3)$ группой (см. **Рисунок 7**). В этой же работе было описано, что ни спектр поглощения, ни спектр флуоресценции эксимера RHO не может быть описан в терминах простой экситонной модели (двухуровневой), но успешно описан в модели сильной связи, в которой учитываются вибронные взаимодействия. В связи с этим важно точное описание вибронных уровней RHO—TAMRA, которое может предоставить квантово-механический расчет, который позволит понять структуру электронных и колебательных уровней системы, а также спектроскопические особенности, проявляющиеся при образование гетеродимера.



(а) (б)

Рисунок 7. Спектры поглощения димеров (а) родамина B (10^{-4} M) и (б) RHO (10^{-4} M) в 10 M воднос LiCl (сплошная линия) и мономеров в 9:1 растворе этанола (прерывистая линия). Взято из работы [55].

1.2. Использование теории функционала плотности (DFT) для расчета спектроскопических свойств молекул

Сегодня примерно 80-90% процентов квантово-механических расчетов электронной структуры органических молекул выполняются методами теории функционала плотности. Это связано с тем, что расчеты методами теории DFT малотребовательны к вычислительным мощностям при увеличении размеров системы. Так как в работе для расчета спектральных характеристик молекул будут использованы отдельные функционалы DFT, далее будет приведено краткое описание ее основных компонент (более подробное описание можно найти в оригинальных работах Кона, Хоэенберга и Шема [56,57] и обзорах развития теории за последние годы [58,59,60,61]).

Полная энергия теории функционала плотности Кона-Шема (DFT) представлена выражением.

$$E(\rho) = T_0(\rho) + \int v_{ext}\rho + J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (1)$$

$$\rho = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (2)$$

$$T_0 = -\frac{1}{2}\sum_i 2\int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i \quad (3)$$

$$J(\rho) = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d1d2, \quad (4)$$

где $T_0(\rho)$ полная кинетическая энергия (в данном случае записанная для спин нейтральной системы), ρ — электронная плотность в представлении одиночного слейтеровского детерминанта, $J(\rho)$ — классический кулоновский потенциал, v_{ext} — внешний (ядерный) потенциал, полностью определяемый ρ. Единственным неизвестным компонентом остается обменно-корреляционный функционал $E_{XC}(\rho)$, который и является ключевым в DFT. Варьирование выражения (1) по орбиталям ψ_i дает орбитальное уравнение Кона-Шема:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + \upsilon_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (5)$$

$$\upsilon_{KS} = \upsilon_{ext} + \upsilon_{el} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} \quad (6)$$

Исходя из (5) и (6) можно считать, что электроны в атомах (молекулах) могут быть рассмотрены как независимые частицы, движущиеся в эффективном потенциале υ_{KS}.

Схематически эволюцию обменно-корреляционный функционала и его дальнейшее возможное развитие можно изобразить в виде лестницы Иакова (см. Рисунок 8). Самым ранним и самым простым является спиновый функционал плотности для обменно-корреляционной энергии в приближении локальной спиновой плотности (LSD)[57]

$$E_{XC}^{LSD}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r\, n\varepsilon_{XC}^{unif}(n_\uparrow, n_\downarrow), \quad (7)$$

где $\varepsilon_{XC}^{unif}(n_\uparrow, n_\downarrow)$ обменно-корреляционная энергия каждой частицы электронного газа с единой спиновой плотностью $n_\uparrow$ и $n_\downarrow$, известные из квантовго Монте Карло расчета и других много-электронных методов [62]. Следующей ступенью на лестнице Иакова является метод обобщенного градиента (МОГ, GGA) [63,64,65]:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}[\mathrm{n}_\uparrow, \mathrm{n}_\downarrow] = \int \mathrm{d}^3\mathrm{r}\, \mathrm{n}\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}(\mathrm{n}_\uparrow, \mathrm{n}_\downarrow, \nabla\mathrm{n}_\uparrow, \nabla\mathrm{n}_\downarrow), \quad (8)$$

где градиенты спиновых плотностей $\nabla n_\uparrow(r)$ и $\nabla \mathrm{n}_\downarrow(\mathrm{r})$ являются дополнительным аргументом ε_{XC}^{GGA} . Довольно часто применимыми функционалами этого класса являются PBE [63] и PW91[66].

Добавление следующего набора локальных аргументов дает мета-GGA [67,68] или так называемую третью ступень Иакова:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{XC}}^{\mathbf{MGGA}}[\mathbf{n}_\uparrow, \mathbf{n}_\downarrow] = \int \mathbf{d}^3\mathbf{r}\, \mathbf{n}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{XC}}^{\mathbf{MGGA}}(\mathbf{n}_\uparrow, \mathbf{n}_\downarrow, \boldsymbol{\nabla}\mathbf{n}_\uparrow, \boldsymbol{\nabla}\mathbf{n}_\downarrow, \boldsymbol{\nabla}^2\mathbf{n}_\uparrow, \boldsymbol{\nabla}^2\mathbf{n}_\downarrow, \boldsymbol{\tau}_\uparrow, \boldsymbol{\tau}_\downarrow), \quad (9)$$

Повление лапласиана $\nabla^2 \mathrm{n}_\sigma(\mathrm{r})$ является логичным при “восхождении” по лестнице при разложении градиента четвертого порядка. Конн-Шемовские орбитальные плотности кинетической энергии представлены как

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{occ}} |\nabla\phi_{\mathrm{i}\sigma}(\mathrm{r})|^2, \quad (10)$$

Они появляются в разложении Тейлора обменной плотности дырок около $|\mathrm{r}' - \mathrm{r}| = 0$. Примером неэмпирическго мета-GGA является функционал TPSS [68].

Четвертая ступень добавляет затратный с точки зрения вычислений нелокальный функционал орбиталей

$$\varepsilon_{x\sigma}(r) = \frac{1}{2}\int d^3\, r' \frac{n_x^{\sigma}(r,r')}{|r'-r|} = -\frac{1}{2n_{\sigma}(r)}\int d^3 r' \frac{\left|\sum_i^{occ.} \phi_{i\sigma}^*(r)\phi_{i\sigma}(r')\right|^2}{|r'-r|} \qquad (11)$$

или его аналог, представляющий точную обменную энергию, которая может быть найдена с помощью него. Таким образом гипер-GGA [69,70,71] можно представить в виде

$$\mathrm{E}_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{HGGA}}[\mathrm{n}_{\uparrow}, \mathrm{n}_{\downarrow}] = \int \mathrm{d}^3\mathrm{r}\, \mathrm{n}\varepsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{HGGA}}(\mathrm{n}_{\uparrow}, \mathrm{n}_{\downarrow}, \nabla\mathrm{n}_{\uparrow}, \nabla\mathrm{n}_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}, \varepsilon_{\uparrow}, \varepsilon_{\downarrow}). \qquad (12)$$

Полуэмпирические гипер-GGA включают в себя широко используемые гибридные функционалы, такие как B3LYP[72], B3PW91[69] и PBE0[73], в которых зафиксированы вклады Харти-Фоковского GGA обмена.

Рисунок 8. Лестница Иакова DFT, сделанная на основе предложенной Джоном Пердью [74].

Пятая и последняя ступень лестницы Иакова использует все орбитали Кона-Шэма, незанятые и занятые. На этом уровне действует приближение случайных фаз (ПСФ) [75]

1.2.1. Гибридный функционал CAM-B3LYP

Гибридные функционалы улучшают аппроксимацию обменной и корреляционной (XC) энергетической составляющей полной энергии системы

электронов, в сравнении LSD и GGA, которые учитывают только электронную плотность (1-ая и 2-ая ступени лестицы Иакова).

Гибридные функционалы улучшают общую оценку энергии, используя как электронную плотность, так и отдельные электронные волновые функции для вычисления полной энергии. Обменная часть энергии XC вычисляется более или менее точно из электронных волновых функций и вводится с разными весами с энергией LSD или GGA. Улучшение сопровождается затратами на вычилсение в 10-100 раз по сравнению с LSD или GGA.

Рассмотрим далее применяемый в этой работе гибридный функционал CAM-B3LYP [76], относящийся к 4 ступени вышеупомянутой лестницы Иакова.

Опишем B3LYP составляющую функционала. Это также гибридный функционал от точного обмена с LSDA и GGA корреляционными слагаемыми, предложенным Бекки [69]:

$$E_{XC} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c \Delta E_c^{PW91}, \qquad (13)$$

где ΔE_x^{B88} является градиентной поправкой Бекке обменного функционала, а ΔE_c^{PW91} — градиентная поправка Пердью-Ванга корреляционного функционала [77]. Основываясь на теплоты образования малых молекул, коэффициенты функционала были взяты как: a_0 = 0.2, a_x= 0.72, and a_c= 0.81. Учитывались только энергии в точке, ни геометрии ни частоты не использовались при подборе параметров. Вопреки успешности в применении ко многим задачам функционал B3LYP был неприменим в некоторых случаях: 1) поляризуемость длинных цепей 2) возбуждение с использованием нестационарной DFT для ридберговых состояний 3) возбуждения с переносом заряда [78,79,80,81]. Проблема была в том, что на дальних расстояниях обменный потенциал вел себя как $-0.2r^{-1}$ вместо точного $-r^{-1}$. В работе [82] эта проблема была решена введением делителя Эвальда для r_{12}^{-1} в виде

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \qquad (14)$$

Первое слагаемое отвечает короткодействующим взаимодействиям, а второе — дальнодействующим. Ключевым в схеме функционала с поправкой на дальнодействие (long-range-corrected, LC) [83,84,85,86] является то, что обменное взаимодействие DFT включено в короткодействующее взаимодействие, а дальнодействующие орбиталь-орбитальное взаимодействие описывается Хартри-Фоковским обменным интегралом через добавочное слагаемое.

В работе, где была введено понятие функционала CAM-B3LYP [76], формула (14) с использованием двух параметров α и β была обобщена до вида

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-[\alpha+\beta\,\mathrm{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha+\beta\mathrm{erf}\,(\mu r_{12})}{r_{12}} \qquad (15)$$

где выполняются соотношения $0 \le \alpha + \beta \le 1$, $0 \le \alpha \le 1$ и $0 \le \beta \le 1$. Аббревиатура CAM расшифровывается Coulumb-attenuating metod, обозначая изменение поправки кулоновского взаимодействия с увеличением межэлектронного расстояния. Гибкость функционала, которую дают параметры α и β, позволяют оценивать вклад Хартри-Фоковского (ХФ) обмена в области короткого-действия и DFT часть в области дально-действия. Так, например, при $\alpha = 0.0$ и $\beta = 1.0$ мы переходим к LC функционалу, а при $\alpha = 0.2$ и $\beta = 0.0$ воспроизводится функционал B3LYP (см. **Рисунок 9**).

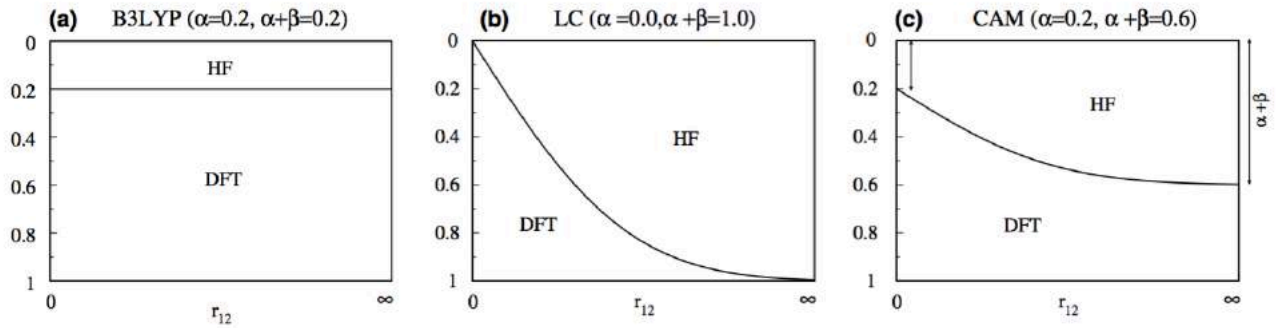


Рисунок 9. Схематические графики вкладов в обменную часть функционала от r_{12}^{-1} распределенного на DFT (DFT) и ХФ (HF) части для функционалов:(a) B3LYP, (b) LC, (c) CAM. Из работы [76].

Возможность менять вклады от DFT и ХФ позволило найти оптимальные коэффициенты $\alpha = 0.19$ и $\beta = 0.46$ [76], позволяющие описывать возбуждения

с переносом заряда, и дало дополнительный импульс к развитию гибридных функционалов.

Использование функционала CAM-B3LYP для расчетов спектров поглощения, в том числе для моделирования формы полосы, представлены в работах [87,88], в том числе и на группе сопряженных полимеров в работе [89].

1.2.2. Дисперсионное Ван-дер-ваальсово взаимодействие

Важность слабых взаимодействий, таких как водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, нельзя переоценить с учетом ролей, которые они играют в различных областях химической физики, биохимии и материаловедения [90]. Такие взаимодействия имеют разные физические основы: электростатическое, обменное отталкивание, переноса заряда, индукционное и дисперсионного взаимодействие. Несмотря на это различие, они в конечном итоге могут быть связаны с кулоновским взаимодействием между электронами и ядрами, составляющими систему. Среди них дисперсионное взаимодействие отличается от других вездесущим и растущим значением в более крупных системах.

Дисперсионные взаимодействия эмпирически могут быть определены, как компонента Ван-дер-Ваальса (ВДВ) потенциала, отвечающая за притяжение между атомами или молекулами, которые непосредственно не соединены друг с другом ковалентной или ионной связью[91]. В современной литературе термины "дисперсия" и "ВДВ" часто используются, как синонимы. Согласно определению Лондона дисперсионные взаимодействия являются результатом относительно дальнодействующих электронно-корреляционных эффектов в любой многоэлектронной системе, которая не требует ни "полярности", ни перекрывания волновых функций (ВФ). Эйзеншитц и Лондон вывели в 1930г. знаменитую асимптотическую формулу для энергии дисперсионного взаимодействия между двумя атомами *A* и *B* на большом расстоянии *R*:

$$E_{disp}^{AB} \approx -\frac{3}{2}\frac{I_A I_B}{I_A+I_B}\alpha_A^0\alpha_B^0 R^{-6} = -C_6^{AB}R^{-6} \qquad (16)$$

где α^0 — статическая дипольная поляризуемость, I — потенциал ионизации атома. Атомные константы могут быть собраны под коэффициентом дисперсии C_6, который определяет силу взаимодействия. Энергия дисперсионного взаимодействия стабилизирует молекулы относительно отдельных энергий составляющих атомов конденсированных фаз над газовой. Формула Лондона представляет собой центральный элемент в схемах дисперсионных поправок. Квантово-химические методы для вычисления коэффициентов дисперсии C_6 и более высоких порядков являются предметом современных исследований, и представляют большой научный интерес [92].

Ван-дер-Ваальсовы (дисперсионные) взаимодействия между атомами и молекулами играет важную роль во многих химических системах. Они вместе с электростатическими (ЭС) и обменными (О) взаимодействиями вместе контролируют, например, структуры ДНК и белков, образование агрегатов, системы хозяин гость, или ориентацию молекул на поверхности или в молекулярных пленках. Теоретически, ЭС и О эффекты уже могут быть описаны относительно точно в терминах уровня теории усредненного поля, таких как теория Хартри-Фока. Дисперсионная часть представляет собой чистый эффект динамической электронной корреляции.

С точки зрения ab initio методов теории волновой функции дисперсионное взаимодействие может быть описано двойным возбуждением между занятыми и виртуальными орбиталями молекулы. Этот взаимодействие точно описывается методом связанных кластеров, например, CCSD(T), который стал золотым стандартом квантово-химических вычислений [93,94,95,96]. Тем не менее, очень высокие вычислительные затраты и масштабирование высокого порядка (O(N7)) непригодны для рутинного применения. Поэтому использование CCSD(T) обычно ограничивается контрольными исследованиями на небольших системах. Упрощённые альтернативы, такие как теория второго порядка возмущения Меллера-Плессета [97], имеют более широкое применение для больших систем, но, особенно для π-π

взаимодействий, стандарт MP2 систематически завышает энергии связи и занижает межмолекулярные расстояния для равновесных геометрий [98,99].

1.2.3. Параметризованный функционала B97-D:

Функционал B97 был предложен в работе Гримме [100], и основан на переназначении ограниченной градиентной переменной :

$$s_\sigma = \frac{\nabla n_\sigma}{n_\sigma^{4/3}}, \quad (17)$$

где n — электронная плотность, σ обозначает α или β спин. Часть обменно-корреляционного функционала, зависимая от n имеет вид

$$E_{XC} = E_X + E_{C\alpha\beta} + \sum_\sigma E_{C\sigma\sigma} \quad (18)$$

$$E_X = \sum_\sigma \int e(n_\sigma) g_{X\sigma}(s_\sigma^2) dr \quad (19)$$

$$E_{C\alpha\beta} = \int e(n_\alpha, n_\beta) g_{C\alpha\beta}(s_{av}^2) dr \quad (20)$$

$$E_{C\sigma\sigma} = \int e(n_\sigma) g_{C\sigma\sigma}(s_\sigma^2) dr, \quad (21)$$

где e(n)фактор локальной спиновой плотности:σ — спиновая обменно-энергетическая плотность (на единицу объема) однородного электронного газа со спиновой плотностью, равной локальному значению n_σ. Учет параллельных $E_{C\sigma\sigma}$ и антипараллельных $E_{C\alpha\beta}$ спинов проводится отдельно. $s^2 = 1/2(s_\alpha^2 + s_\beta^2)$ g — градиентные поправочные факторы, представленный в виде разложения по $u(s^2)$ (спиновый индекс в данном случае опущен):

$$g(s^2) = \sum_{j=0}^{k} c_j u^j(s^2). \quad (22)$$

По исследованиям, проведенным Бекке [101,102], k равное двум дает хороший компромисс между гибкостью и точностью функционала. Для разных спиновых составляющих E_{XC} поправочные факторы g представлены в виде :

$$u_{X\sigma}(s_\sigma^2) = \frac{\gamma_{X\sigma} s_\sigma^2}{1+\gamma_{X\sigma} s_\sigma^2} \quad (23)$$

$$u_{C\alpha\beta}(s_{av}^2) = \frac{\gamma_{C\alpha\beta} s_{av}^2}{1+\gamma_{C\alpha\beta} s_{av}^2} \quad (24)$$

$$u_{C\sigma\sigma}(s_\sigma^2) = \frac{\gamma_{C\sigma\sigma} s_\sigma^2}{1+\gamma_{C\sigma\sigma} s_\sigma^2}\,. \qquad (25)$$

Линейный параметр c в уравнении (22) в статье [100] был переопределен методом наименьших квадратов, включая ван-дер-ваальсову поправку, тем самым репараметризуя сам функционал, при этом γ нелинейный параметр был взят из работы Бекке [101]. Полная энергия системы в итоге имеет вид

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \qquad (26)$$

где E_{KS-DFT} — самосогласованная энергия Кона–Шема, полученная для выбранного функционала плотности, а E_{disp} — эмпирическая дисперсионная поправка:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_6^{ij}} f_{dmp}(R_{ij}), \qquad (27)$$

где N_{at} — число атомов в системе, C_6^{ij} — дисперсионный коэффициент для пары ij, s_6 — глобальный масштабирующий множитель, зависящий только от используемого функционала плотности и R_{ij} — межатомное расстояние. Для того, чтобы избежать сингулярности при малых R и эффектов двойного учета электронной корреляции должна быть использована демпфирующая функция f_{dmp}, задаваемая как

$$f_{dmp} = \frac{1}{1+e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}}, \qquad (28)$$

где R_r — сумма атомных ван-дер-ваальсовых радиусов. Использование парных дисперсионных коэффициентов, выраженных в форме среднего геометрического:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \qquad (29)$$

дает хорошие результаты включая случаи с тяжелыми элементами. Коэффициенты C_6 (измеряются в Дж•нм•моль$^{-1}$) были получены, используя вычислительную схему из формулы Лондона для дисперсии [103]:

$$C_6^a = 0.05 N I_p^a \alpha^a, \qquad (30)$$

где I_p^a потенциалы ионизации и α^a — статические дипольные

поляризуемости (задаются в атомных единицах) для атома a и N принимает значения 2, 10, 18, 36, 54 для соответствующих первых пяти рядов периодической таблицы. В работе [100] проведен подбор параметров (как самого функционала, так и дисперсионной поправки) и верификация функционала B97-D на большом наборе комплексов малого размера, с референсным расчетом взаимодействий методом связанных кластеров CCSD(T), где DFT-D расчеты получились сопоставимы с точным расчетом.

B97-D представляет собой первое приближение функционала плотности (ПФП), которое было специально разработано, чтобы включать дисперсионную поправку. Это позволило избежать двойного учета эффектов электронной корреляции, которые иногда появляются со стандартными ПФП (которые уже описывают эффекты корреляции), когда они дополнены моделями дисперсии, которые дополнительно описывают корреляцию. Именно поэтому этот функционал до сих пор широко применяется, а также был использован при разработке гибридного функционала ωB97X-D группой Чая и Хед-Гордона [104].

1.2.4. D3 приближение

Приближение D3 было предложено научной группой Гримме в 2010 году [105]. Оно характеризуется более высокой точностью по сравнению с предыдущими приближениями, широким диапазоном применимости и меньшим количеством эмпирических компонент. Основные новые составляющие — парно-атомные специфические коэффициенты дисперсии и радиусы обрезания, рассчитанные явным образом из первых принципов. Коэффициенты для новых составляющих дисперсии восьмого порядка вычисляются с использованием установленных рекуррентных соотношении. В варианте D3 впервые используется информация о геометрии системы с применением концепции фрагментных координационных чисел (КЧ). Они используются для интерполяции между дисперсионными коэффициентами

атомов в различных химических окружениях. Однако вклад от электронной структуры в этом методе не учитывается в целях сохранения низкого уровня вычислительных затрат. Метод требует регулировки только двух глобальных эмпирических параметров для каждого функционала плотности, является асимптотически точным для газа слабо взаимодействующих нейтральных атомов и позволяет легко вычислять атомные силы, добавлены трехчастичные неаддитивные компоненты.

Полная энергия в D3 приближении задается аналогично выражению (26), но вид дисперсионной части изменен

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \tag{31}$$

где двухчастичный член задан как

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10\ldots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}). \tag{32}$$

Это сумма по всем параметрам атомов в системе. C_n^{AB} обозначает усредненный (изотропный) дисперсионный коэффициент n-ого порядка для пары атомов AB, а r_{AB}^n их межядерное расстояние. s_n — масштабирующий множитель, корректируемый только для $n > 6$, для обеспечения асимптотической точности, которая выполняется, когда C_6^{AB} точный . Это является фундаментальным отличием от предыдущих дисперсионных приближений, где s_6 не равен единице и получается только масштабируемое асимптотическое значение. Стоит заметить, что вклады мультипольных членов порядка $n > 6$ более короткодействующие и довольно сильно интерферируют с со слагаемым функционала, отвечающим за электронную корреляцию. В связи с этим s_8 введен как первый эмпирический параметр, зависящий от функционала плотности.

Для того чтобы избежать сингулярности в близи малых r_{AB}^n и двойного учета эффектов корреляции на средних расстояниях, введена функция затухания предложенная Чаем и Хед-Гордоном [104]:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1+6(r_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \tag{33}$$

где $s_{r,n}$ — зависимый от порядка масштабирующий множитель радиуса обрезания R_0^{AB} (впервые представленный в работе [106]), который адаптирует поправку для малых и средних расстояний в зависимости от специфики выбранных функционалов плотности. Тем самым этот параметр заменяет s_6 множитель, используемый в предыдущих приближениях для дисперсионной поправки (D1 и D2).

В настоящее время демпфирующую функцию берут в виде предложенном Джонсоном и Бекке [107] (D3(BJ)). Здесь дисперсионная энергия демпфируется на малых расстояниях до конечного значения функцией:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{R^n}{R^n + (a_1 R_0 + a_2)^n}, \quad (34)$$

где a_1 и a_2 параметры, зависящие от типа функционала и радиуса $R_0 = \sqrt{C_8^{AB}/C_6^{AB}}$. Данное представление, в отличие от (33), физически обоснованно описывает поведение дисперсионной энергии на малых межатомных расстояниях.

Вместо использования эмпирически выведенной интерполяционной формулы как в D2 приближении дисперсионные коэффициенты вычисляются из первых принципов с помощью нестационарной DFT, применяя рекурсивное соотношение для мультипольных членов более высокого порядка. За начальную точку взята формула Каземира-Полдера

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\,\alpha^B(i\omega)d\omega, \quad (35)$$

где $\alpha(i\omega)$ — средняя дипольная поляризуемость мнимой частоты ω. Коэффициенты более высоких порядков рассчитываются рекурсивно [108,109,110]:

$$C_8^{AB} = 3C_6^{AB}\sqrt{Q^A Q^B}, \quad (36)$$

$$C_{10}^{AB} = \frac{49}{40}\frac{(C_8^{AB})^2}{C_6^{AB}}, \quad (37)$$

$$C_{n+4} = C_{n-2}\left(\frac{C_{n+2}}{C_n}\right)^3, \quad (38)$$

$$Q^A = s_{42}\sqrt{Z^A}\frac{\langle r^4\rangle^A}{\langle r^2\rangle^A}, \quad (39)$$

где $\langle r^4\rangle$ и $\langle r^2\rangle$ значения мультипольных математических ожиданий, выведенных из атомных плотностей, которые геометрически усреднены, чтобы получить парные коэффициенты. Зависящий от заряда ядра фактор $\sqrt{Z^A}$ обязателен для получения согласующихся энергий взаимодействий, также и для тяжелых элементов.

В работе [105] было предложено считать $\alpha(i\omega)$ не для отдельных атомов (простых молекул) с хорошо определенной электронной структурой, а именно для гидридов A_mH_nи B_kс последующим вычетов вклада водородов, поэтому общий вид для коэффициентов дисперсии стал выражаться как

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty d\omega\,\frac{1}{m}\left[\alpha^{A_mH_n}(i\omega) - \frac{n}{2}\alpha^{H_2}(i\omega)\right]\times\frac{1}{k}\left[\alpha^{B_kH_l}(i\omega) - \frac{l}{2}\alpha^{H_2}(i\omega)\right], \quad (40)$$

где $\alpha^{H_2}(i\omega)$ соответствующее значение поляризуемости для молекулы водорода, m, n, k, l — стехиометрические коэффициенты. Несмотря на недостаток ведения расчетов гидридов, ведущий к зависимости коэффициентов от референсных молекул, данное представление открывает доступ к системно зависимым (от координационного числа КЧ) атомным C_6^{AB} коэффициентам дисперсии, что позволяет улучшить описание крупных био-органических систем, в частности различных типов гибридизации С-С связей.

Добавленный неаддитивный дисперсионный терм для трех атомов, называемый Аксилрод-Теллер-Муто или тройной диполь, был выведен из теории возбуждения третьего порядка[111 ,112]:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC}(3\cos\theta_a\cos\theta_b\cos\theta_c+1)}{(r_{AB}r_{BC}\,r_{CA})^3}, \quad (41)$$

где $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ — внутренние углы треугольника, образованные сторонами r_{AB}, r_{BC}, r_{CA} и C_9^{ABC} — тройная дипольная константа задаваемая как

$$C_9^{ABC} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty \alpha^A(i\omega)\,\alpha^B(i\omega)\alpha^C(i\omega)d\omega. \quad (42)$$

Поскольку трехчастичный вклад обычно составляет 5-10% от суммарной дисперсионной поправки, то константу принимают равной

$$C_6^{ABC} \approx \sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}} \quad (43)$$

В итоге, используя демпфирующую функцию (33), получаем выражение для второго слагаемого в формуле (31)

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,3}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (44)$$

где $\bar{r}_{ABC}$ геометрически усреднённый радиус. Учет трёхчастичного терма становится важным для больших систем.

С точки зрения влияния окружения на коэффициенты дисперсии атомов можно выделить два электронных эффекта. Первый — это изменение степени окисления путем переноса электрона, который требует более точных расчетов и больших вычислительных затрат, поэтому не включен в D3 приближение. Второй — вызванный образованием ковалентных связей, которые кардинально меняют электронную структуру. Частично занятые атомные орбитали становятся дважды занятыми энергетически низколежащими молекулярными орбиталями. Это обычно приводит к увеличению электронных энергий возбуждения, что делает поляризуемости и C_6 коэффициенты меньше, чем в свободных атомах. Это проявляется для валентно насыщенных структур. В работе [105] для описания этого электронного эффекта применили концепцию дробного КЧ. Ключевая идея в том, что именно вышеописанное тушение атомных состояний, вызванное образованием связей, отвечает за изменение коэффициентов дисперсии. КЧ атома в молекуле задается выражением

$$CN^A = \frac{1}{1+e^{-16\left(\frac{4(R_{A,cov}+R_{B,cov})}{3R_{AB}}-1\right)}}, \quad (45)$$

где ковалентные радиусы взяты из работы [113]. Такой подход дает различные КЧ для атомов различной связанности, гибридизации, что согласуется с химической интуицией. После проведенных точных расчетов [105] атомные парные C_6^{AB} дисперсионные коэффициенты были оценены как гауссово усреднение предварительно рассчитанных референсных значений $C_{6,ref}^{AB}$ взятых из формулы (40)

$$C_6^{AB}(CN^A, CN^B) = \frac{\sum_i^{N_A}\sum_j^{N_B} C_{6,ref}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B) L_{ij}}{\sum_i^{N_A}\sum_j^{N_B} L_{ij}}, \quad (46)$$

$$L_{ij} = e^{-4[\left(CN^A - CN_i^A\right)^2 + (CN^B - CN_j^B)^2]}, \quad (47)$$

поэтому D3 методу требуется только молекулярная геометрия, чтобы получить CN^Aи CN^B , где N_A и N_B — количество референсных молекул.

1.3. Континуальная модель для описания молекулярного окружения

Точное описание окружающей среды, в особенности жидких растворов является одним из важнейших аспектов современной теоретической химии. Увеличение компьютерных мощностей позволили использовать вычислительные подходы для описания крупных систем, одновременно применяя квантово-механические расчеты для растворяемого вещества и континуальных моделей для окружающей среды.

Целью данного раздела будет краткое описание основных составляющих континуальных моделей, которые использовались в работе. Более обширный и подробный разбор различных континуальных моделей проведен в обзорах [114,115] и книге [116].

Базовая формулировка континуальной модели требует решения классической электростатической задачи (неоднородное уравнение Пуассона)

$$-\vec{\nabla}\times[\varepsilon(\vec{r})\vec{\nabla}V(\vec{r})] = 4\pi\rho_M(\vec{r}), \qquad (48)$$

где $\rho_M(\vec{r})$ — функция распределение заряда растворенного вещества, $\varepsilon(\vec{r})$ диэлектрическая проницаемость зависящая от положения в пространстве. Предполагая, что $\rho_M(\vec{r})$ описывает заряд внутри молекулярной полости заданной формы C, а окружение состоит из гомогенного изотропного растворителя, то диэлектрическая проницаемость задается как

$$\varepsilon(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in \mathrm{C} \\ \varepsilon & \vec{r} \notin \mathrm{C} \end{cases}, \qquad (49)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость растворителя. Используя это условие и подходящие граничные условия, уравнение (48) может быть решено в понятиях потенциала V, который является суммой потенциала растворителя плюс вклад от фиктивного (или явного) распределения заряда $\sigma(\vec{s})$ на границе между растворенным веществом и растворителем (на поверхности полости C, $\Gamma = \partial C$)

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_\sigma(\vec{r}) \qquad (50)$$

$$V_\sigma(\vec{r}) = \int_\Gamma \frac{\sigma(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|} d^2s. \qquad (51)$$

Упрощение реакционного потенциала растворенного вещества до распределения заряда, ограниченного закрытой поверхностью, значительно упрощает электростатическую задачу по отношению к другим формулировкам $\varepsilon(\vec{r})$, в которых вся диэлектрическая среда рассматривается как реакционный потенциал. Но несмотря на значительное упрощение $\varepsilon(\vec{r})$, интегрирование в уравнении (51) по поверхности сложной формы остается вычислительно затратным. Решение данной проблемы заключается в разбиении этого интеграла на конечное число элементов. Как только $\sigma(\vec{s})$ найдена (известна), задача решена и электростатическая компонента свободной энергии сольватации может быть записана в виде

$$G^{el} = \frac{1}{2}\int_{\Gamma} \sigma(\vec{s}) \left[\int_{V} \frac{\rho_M(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{s}|} d^3r\right] d^2\, r. \qquad (52)$$

Вид представления $\sigma(\vec{s})$ является основным аспектом в изучении континуальных моделей.

Первая формулировка функции поверхностного заряда континуальной модели описания среды была приведена в работе [117]. Выражение для $\sigma(\vec{s})$ было получено, применяя электростатическое определение появления заряда на поверхности, соединяющей области с разной диэлектрической проницаемостью

$$\sigma(\vec{s}) = \frac{\varepsilon-1}{4\pi\varepsilon}\frac{\partial}{\partial n}\left(V_M(\vec{r}) + V_\sigma(\vec{r})\right)_{\vec{S}}, \qquad (53)$$

где n представляет вектор нормали к поверхности области. Вводя интегральный оператор D^*, определенный на поверхности, можно переписать вышенаписанное уравнение для $\sigma(\vec{s})$ как

$$(2\pi\frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}I - D^*)\sigma(\vec{s}) = \frac{\partial}{\partial n}\left(V_M(\vec{r})\right)_{\vec{S}} \qquad (54)$$

$$\widehat{D}^*\sigma(\vec{s}) = \int_{\Gamma} \left\{\frac{\partial}{\partial \hat{n}_s}\frac{1}{|\vec{s}-\vec{s}'|}\right\}\sigma(\vec{s}')d^2s', \qquad (55)$$

где I — тождественный оператор. Данную континуальную модель принято называть DPCM.

Модель экранировки проводникового типа (COSMO), предложенная в работах [118 , 119] описывает диэлектрическую проницаемость, как бесконечную величину. Эта величина соответствует среде с характеристиками

проводника. Отсюда следует, что больше не решается уравнение (48), а на поверхности

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_\sigma(\vec{r})=0 \quad (56)$$

в результате распределение зарядов задается как

$$S\sigma(\vec{s}) = -f(\varepsilon)V_M(\vec{r}), \quad (57)$$

$$S\sigma(\vec{s}) = \int_\Gamma \frac{1}{|\vec{s}-\vec{s}'|}\sigma(\vec{s}')d^2s' , \quad (58)$$

где $f(\varepsilon)$ — функция диэлектрической проницаемости, указывающая, что моделируется диэлектрик , а не проводник

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+x}, \quad (59)$$

где x — численный параметр. В работе Кламта и Шурмана [118] было предложено значение 0.5, в то время как в континуальной модели CPCM [120] это значение принято равным 0. CPCM модель принята вариантом континуальной модели по умолчанию в квантово-химической программе GAMESS [121].

Различные DPCM, CPCM альтернативные им формулировки были обобщены в одной, называемой IEFPCM (integral equation formulation PCM), характеризующийся уравнением [122,123,124]

$$\left(2\pi\frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}I - D\right)S\sigma(\vec{s}) = -(2\pi I - D)V_M(\vec{s}) \quad (60)$$

Данная формулировка континуальной модели является вариантом “по умолчанию” в последних версиях квантово-химических программ, например, Gaussian16 [125]. Ее можно записать в виде

$$T\sigma(\vec{s}) = -RV_M(\vec{s}), \quad (61)$$

где T и R операторы, обозначающие сокращенные записи выражений в

$$\left(2\pi\frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}I - D\right)S\sigma(\vec{s}) = -(2\pi I - D)V_M(\vec{s}) \quad (60).$$

Главное преимущество метода IEFPCM перед другими версиями PCM то, что на него не влияют ошибки, вызванные отсутствием учета плотности электронного заряда растворенного вещества за пределами поверхности полости (что присутствует в DPCM). В IEFPCM явно учитывается эффекты

лежащего за пределами полости заряда, что ведет к корректному описанию реакционного потенциала внутри полости. IEFPCM также может быть расширен на случаи различного окружения, сохраняя теоретический аппарат описывающий изотропный растворитель. Для этого нужно изменить интегральные операторы S и D. Так, например расширение до описания ионных растворов и анизотропных диэлектриков, характеризующихся тензорной диэлектрической проницаемостью, было впервые произведено в работе [123].

Для описания континуальной модели отдельное внимание стоит уделить заданию полости. Модель состоит из одной или нескольких молекул растворенного вещества, находящейся в пустой полости внутри непрерывной диэлектрической среды, имитирующей растворитель. Размер и форма полости по-разному определяется в различных вариантах моделей. Как правило, полость должна имеет физический смысл, например, учитывать ван-дер-ваальсовый радиусы атомов, а не быть только искусственно созданной математической моделью. Общепринято, что форма полости должна воспроизводить, молекулярную форму. Полости, не соблюдающие это условие, могут приводить к деформациям в распределении заряда после поляризации растворителем, что приводит к нефизическим результатам.

Одним из методов построения полости, предложенный Амовилилли и Маквинни [126] и используемый Бентли и др. [127,128,129] основан на вычислении энергии взаимодействия между молекулой и пробным атомом (обычно атомом инертных газов от He до Ar), помещенным в определенное положение снаружи молекулярного пространства. В данном методе два типа поверхностей, доступная для растворителя поверхность (SAS) и поверхность, исключаемая растворителем (SES). Согласно Бентли, SES можно определить по электронной плотности функции системы, состоящей из молекулы растворенного вещества и пробного молекулы (см. **Рисунок 10**). Общепринятый компромисс между аналитически простым и реалистичным, но затратным в вычислительном отношении задании полости, основан на

определении полости как сцепленной суперпозиции атомных сфер с радиусами близкими по значению с Ван-дер-Ваальсовым.

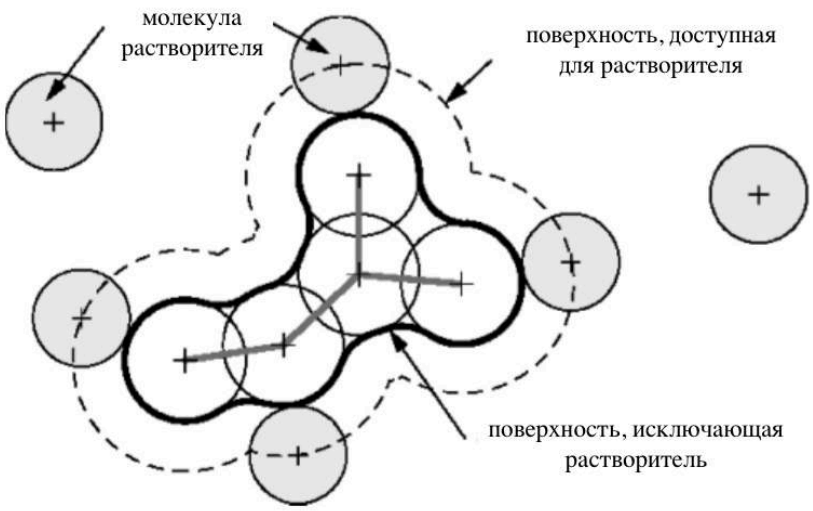


Рисунок 10. Доступная для растворителя поверхность (SAS) отсчитывается от центра пробной молекулы. Поверхность, исключающая растворитель (SES), является топологической границей объединения всех возможных пробных молекул, которые не пересекаются с молекулой растворенного вещества. Из работы [115].

Для практического применения PCM моделей требуется дискретное представление поверхности полости с учетом распределения по ней распределения заряда. Наиболее общий подход представляет собой разбиение поверхности на конечное число “мозаичных” элементов, характеризующихся вектором положения и площадью. Дискретизация поверхности влечет за собой дискретизацию плотности поверхностного заряда в терминах точечных зарядов, где каждому элементу поверхности a_i присвоена константа $\sigma(\vec{s}_i)$:

$$q(\vec{s}_i) = \sigma(\vec{s}_i)a_i. \quad (62)$$

Для построения “мозаичных“ элементов поверхности наиболее распространённым методом является GEPOL [130,131,132]. Сначала создается полость, исходя из сцепленных сфер, каждая из которых центрирована на атомах растворенного вещества. В оригинальной трактовке, мозаика GEPOL построена путем вписывания многогранника с 60 гранями в каждую сферу, проектируя каждую грань на поверхность сферы и исключая те, которые находятся полностью в пересекающейся сфере. Если грань частично внутри

соседней сферы, мозаика делится на меньшие треугольники. Итоговая мозаика представлена сложным многоугольником. Как только сетка определена, первоначальное определение поверхностного заряда (61) можно переписать в терминах матричного уравнения:

$$Tq = -RV_M, \quad (63)$$

где q и V_M — векторы, содержащие значения N зарядов PCM и потенциала растворенного вещества в точках поверхности, в то время как T и R являются матричными аналогами операторов, определенных в (60) Они являются квадратными матрицами размерности $N \times N$, которые содержат дискретные представления операторов S, D и D*.

В последние годы зарекомендовала себя универсальная модель сольватации SMD [133] (solvation model D, где D обозначает плотность). Универсальность заключается в применении этой модели к любому заряженному или незаряженном растворенному веществу в растворителе, для которого известны немного дескрипторов, таких как: диэлектрическая константа, коэффициент преломления, величина поверхностного натяжения и параметры кислотности или основности.

В данной модели наблюдаемая свободная энергия сольватации представлена выражением:

$$\Delta G_s^0 = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + \Delta G_{conc}^0, \quad (64)$$

где E обозначает электронную, N — ядерную, P — поляризационную составляющую. Ядерная составляющая отвечает за разность полной энергии равновесной системы в газовой и жидкой среде. Если геометрии считать одинаковыми, то вместо ENP компоненты останется только EP. Аббревиатура CDS указывает на изменение энергии связанное с кавитацией растворимого вещества (C), с изменением в дисперсионной энергии (D) и локальными изменениями структуры растворимого вещества (S). Последнее слагаемое учитывает изменение концентрации между стандартным газовым и

стандартным жидким состоянием. Если они одинаковы, то это слагаемое предполагается равным 0.

Оставив первые два слагаемых в (64) получаем, что SMD основывается на влиянии следующих параметров:

1) самосогласованного реакционного поля на электростатическое поле растворенного вещества, которое описывается неоднородным уравнением Пуассона (48). Вид слагаемого ΔG_{EP} определяется как в [133]:

$$\Delta G_{EP} = \left\langle \Psi \middle| H^{(0)} - \frac{e}{2}\varphi \middle| \Psi \right\rangle + \frac{e}{2}\sum_k Z_k \varphi_k - \left\langle \Psi^{(0)} \middle| H^{(0)} \middle| \Psi^{(0)} \right\rangle, \quad (65)$$

где e атомная единица заряда, φ_k — реакционное поле, рассчитанное для атома k с зарядом Z_k. $H^{(0)}$ и $\Psi^{(0)}$ — гамильтониан и электронная функция в газовой фазе, Ψ — электронная функция, описывающая вещество в растворителе. Как указано ранее, одним из главных компонентов, отличающих различные континуальные модели, является задание границы между полостью растворенного вещества. Для SMD граница определена, как огибающая суперпозицию ядерно-центрированных сфер с радиусами ρ_k, называемыми собственными кулоновскими радиусами. Граница в итоге образует описанную выше SAS в которую входят толко введенные сферы для того, чтобы определение полости было максимально простым.

2) формализм влияния полости-дисперсии-структуры растворенного вещества на свободную энергию сольватации [133]:

$$\Delta G_{CDS} = \sum_k^{atoms} \sigma_k A_k\left(R, \left\{R_{Z_k} + r_s\right\}\right) + \sigma^{[M]} \sum_k^{atoms} A_k\left(R, \left\{R_{Z_k} + r_s\right\}\right), \quad (66)$$

где σ_k и $\sigma^{[M]}$ — поверхностные натяжения атомов k и молекулы, A_k — коэффициенты, определяющие области SAS для каждого из атомов. Область SAS зависит от геометрии R, R_{Z_k} — ван-дер-ваальсовы радиусы и r_s — добавочные к ним величины в зависимости от растворенного вещества. Подробное описание параметров используемых в вышеуказанной формуле для свободной энергии сольватации описано в работе [133].

Перейдем к использованию континуальной модели PCM описания среды с квантовомеханическим описанием растворенного вещества. Эта связь выражается через эффективный гамильтониан

$$\hat{H}^{eff} = \hat{H}^0 + \hat{V}^R, \quad (67)$$

$$\hat{V}^R = \sum_i q(\vec{s}_i)V(\vec{s}_i), \quad (68)$$

где $\hat{H}^0$ – гамильтониан описывающий молекулу в вакууме, дополненный слагаемым $\hat{V}^R$, представляющим электростатическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом.

Эффективный гамильтониан имеет нелинейный характер, поскольку оператор связанный с растворителем, зависит от распределения заряда растворенного вещества через континуальную модель PCM, описанную в уравнении (60). Эта нелинейность отражается в определении энергетического функционала, который в присутствии возмущения континуальной модели приобретает статус «свободной энергии», а именно:

$$G^{el} = \langle\psi|\,\hat{H}^{eff}\,|\psi\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi|\hat{V}^R|\psi\rangle, \quad (69)$$

Практическое применение континуальных моделей для расчетов возбужденных состояний и вертикальных переходов можно описать используя два подхода:

1) Вычисление низших возбужденных состояний в среде растворителя. Этот подход добавляет самосогласованное реакционное поле к расчету нормального возбужденного состояния, например, TDDFT или метод конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction Singles, CIS) [134]. Используя формализм линейного отклика (LR, linear response), этот способ добавляет необходимые члены в уравнения метода возбужденного состояния (тем самым учитывая эффекты растворителя в возбужденных состояниях) [135,136]. Геометрия конкретного возбужденного состояния может быть оптимизирована применяя CIS или TD [137].

2) Возбужденное состояние может быть смоделировано с помощью поуровневого подхода (state-specific, SS), где энергию в растворе

рассчитывают, создавая электростатический потенциал, генерируемый плотностью возбужденного состояния и самосогласованный с реакционным полем растворителя [138,139].

Метод SS решает нелинейное уравнение Шредингера для конкретного состояния (основного или возбужденного) и постулирует, что энергии перехода являются разницей между соответствующими значениями функционала свободной энергии. LR-подход вместо этого непосредственно определяет энергии возбуждения, определяемые как особенности частотно-зависимых функций LR сольватированной молекулы в основном состоянии, избегая явного вычисления волновых функций возбужденного состояния.

Слагаемые относящиеся к SS и LR подходам имеют различную физическую природу. Чтобы понять это различие рассмотрим выражение для свободной энергии, записанное для вырожденного электронного состояния

$$G_K^{el} = \langle\psi_K|\,\hat{H}^0|\psi_K\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi_K|\hat{V}^R|\psi_K\rangle = E_0 + \frac{1}{2}\sum_i\langle\psi_K|\hat{q}_i|\psi_K\rangle\langle\psi_K|\hat{V}_i|\psi_K\rangle \quad (70)$$

$$\langle\psi_K|\hat{q}_i|\psi_K\rangle = \sum_i[Q_s]_{ij}\langle\psi_K|\hat{V}_i|\psi_K\rangle \quad (71)$$

Это SS уравнения позволяют описать энергию перехода при описании возбуждения из основного на первое возбужденное как

$$\{G_1^{el} - G_0^{el}\}_{SS} = \Delta E_{01}^0 + \frac{1}{2}\sum_i\left[\langle\psi_1|\hat{q}_i|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\hat{V}_i|\psi_1\rangle - \langle\psi_0|\hat{q}_i|\psi_0\rangle\langle\psi_0|\hat{V}_i|\psi_0\rangle\right], \quad (72)$$

Тогда как LR описание задаст разность свободных энергий как

$$\{G_1^{el} - G_0^{el}\}_{LR} = \Delta E_{01}^0 + \frac{1}{2}\sum_i\left[\langle\psi_1|\hat{q}_i|\psi_0\rangle\langle\psi_1|\hat{V}_i|\psi_0\rangle\right]. \quad (73)$$

Разность энергий ΔE_{01}^0 , представляющая энергию возбуждения в присутствии реакционного поля в основном сотоянии одинакова для обоих подходов. Отличие наблюдается в слагаемом, отвечающим за отклик растворителя. В SS подходе расчет энергии возбуждения учитывает изменения поляризации растворителя (PCM зарядов) при переходе из основного состояния с представленной электронной плотностью $\rho_0 = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$ в возбуждённое ($\rho_1 = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|$). В подходе LR заряды рассчитываются и терминах плотности перехода $\rho_{01} = |\psi_0\rangle\langle\psi_1|$. Другими словами SS подход учитывает возможность

части степеней свободы растворителя следовать изменениям волновой функции растворенного вещества, вызванного возбуждением. LR подход в свою очередь учитывает динамическую поправку, связанную с энергией возбужденного состояния для отклика растворителя на электронную плотность растворенного вещества.

Рассмотрим применимость SS и LR подходов. Предположим, что выполняется приближение Борна-Оппенгеймера, а именно, что движения электронов во много раз быстрее атомов. Тогда времена отклика соответствующих компонент поляризации будут разными. Эти отличия будут значительными если происходят процессы, быстрые в сравнении с поляризацией, в другом случае все компоненты будут вести себя одинаково на временных масштабах медленных процессов. В случае вертикальных переходов, которые могут быть рассмотрены как быстрые процессы, только быстрые компоненты мгновенно изменяются (релаксируют), учитывая распределение электронной плотности растворенного вещества, в то время как оставшиеся компоненты “запаздывают” оставаясь соответствующими основному состоянию. Такое разделение на быстрые (динамические) и медленные (внутренние) компоненты поляризации называется неравновесной сольватацией. Согласно данному разделению можно разбить заряды на динамическую и внутреннюю части:

$$q = q_{dyn} + q_{in} = [Q^s(\varepsilon_\infty)]V_1 + [Q^s(\varepsilon_\infty) - Q^s(\varepsilon)]V_0. \quad (74)$$

Здесь динамическое слагаемое рассчитано из оптической компоненты диэлектрической проницаемости растворителя ε_∞ и электростатического потенциала конечного возбужденного состояния. Внутренняя компонента записана как разность суммарных зарядов и динамической составляющей, относящейся вместе к основному и возбужденному состояниям.

Подводя итог можно сказать, что данные методы в основном ведут себя одинаково за исключением сильно поляризуемых сред, где SS с физической

точки зрения более точно описывает взаимодействие со средой во время электронного возбуждения.

1.4. Комбинирование квантово-химических и механико-математических моделей

Несмотря на успехи в развитии вычислительных мощностей и точных квантово химических (QM, quantum mechanical) методов, дающих точные электронные энергии атомов и молекул и надежные геометрии структур, расчеты все еще остаются крайне времязатратными если требуется рассчитать параметры больших и сложных молекулярных систем. Для них предлагается использовать гибридные (многомасштабные) методы, где происходит комбинирование вычислительно сложной QM и менее затратной классической молекулярной механики (MM, molecular mechanics), использующей силовые поля. Для группы этих методов принято название QM/MM. Данный комбинированный подход явно учитывает молекулярную природу среды, в которой находится исследуемая(ые) молекула(ы), в отличие от чисто QM методов, в которых либо полностью игнорируется окружение, либо для имитирования среды используются континуальные модели [140], которые не всегда описывают специфику, особенно, неоднородного окружения.

Формализм QM/MM метода заключается в разделении системы на две части: “модельную” и “окружение“. К первой, главной части, относится ключевой, химически важный слой (молекула, или группа молекул), который рассчитывается точным QM методом, оставшееся “окружение” рассчитывается менее точным, но более эффективным MM методом. Полную энергию такой системы можно записать в виде “аддитивной“ схемы

$$E_{QM/MM} = E_{QM} + E_{MM} + E_{QM-MM}, \quad (75)$$

где слагаемое E_{QM-MM} отвечает за взаимодействие между модельной частью и окружением, включающее в себя: ковалентные связи, разделенные QM/MM границей, и несвязные взаимодействия (ван-дер-ваальсовы и электростатические) [141]. Все взаимодействия QM и MM слоев обычно

описываются в классическом приближении, при этом электростатические взаимодействия могут быть рассчитаны в с помощью “полуклассических” эмпирических методов.

N-слоевая интегрированная молекулярно-орбитальная молекулярно-механическая модель ONIOM (our Own N-layer Integrated molecular Orbitals molecular Mechanics) является развитием QM/MM подхода, так как может включать в себя большее количество слоев, описываемых различными по точности QM и MM методами.

В данной работе ограничимся рассмотрением двухуровневой модели ONIOM. В противопоставление аддитивным QM/MM схемам двухуровневая ONIOM модель является субтрактивной (или экстраполяционной)

$$E_{ONIOM(QM:MM)} = E_{QM,model} + E_{MM,real} - E_{MM,model}, \quad (76)$$

где $E_{QM,model}$ — QM энергия модельной системы, $E_{MM,real}$ — MM энергия реальной (всей, включающей модельную) системы, $E_{MM,model}$ — MM энергия модельной системы. В данное модели вычитаемое удаляет двойной учет MM вклада [142,143].

Из-за отсутствия, по сравнению с аддитивной QM/MM схемой, дополнительного гамильтониана E_{QM-MM}, учитывающего взаимодействия QM и MM слоев, делает применение ONIOM более простым. Вместе с этим возникает требование к хорошему подбору MM параметров силового поля для описания модельной системы.

Модель ONIOM может быть представлена двухуровневой (более и менее точной) QM моделью.

$$E_{ONIOM(QM1:QM2)} = E_{QM1,model} + E_{QM2,real} - E_{QM2,model}, \quad (77)$$

где $QM2$ — квантовомеханический расчет более низкого порядка, чем $QM1$. В общем случае двухуровневую модель ONIOM можно задать как сочетание двух методов: высокоуровневого (high-level) и низкоуровневого (low-level). С учетом этого энергию системы записывают как

$$E_{ONIOM(high:low)} = E_{high,model} + E_{low,real} - E_{low,model}. \quad (78)$$

Для описания электростатического взаимодействия между высокоуровневой и низкоуровневой частями системы в методе ONIOM предложены два подхода: механического[142,144 ,145] и электронного[146,147] внедрения.

Механическое внедрение является простейшим и менее вычислительно затратным методом, который классически описывает электростатическое взаимодействие в QM/MM системе, используя фиксированные точечные заряды на атомах в QM ядре и MM окружении.

$$H_{int}^{ME} = \sum_i \sum_j \frac{q_{i\,core} q_{j\,env}}{R_{ij}}. \qquad (79)$$

При таком подходе поляризация волновой функции QM части окружающей MM средой не учитывается. В этом случае точность расчета взаимодействия QM и MM частей, являющейся важной для расчета полной энергии всей системы, сильно зависит от атомных зарядов в QM ядре. Эти заряды менее важны при оптимизации геометрии (в отсутствии сильно полярной среды [148]). Для расчета электронных переходов, чувствительных к поляризации системы, подход механического внедрения не будет давать качественного описания, так как не учитывает перераспределения зарядов, например, в процессах с переносом заряда. При ONIOM оптимизации атомные заряды модельной MM системы (без учета связанного атома) могут быть пересчитаны после каждого шага. Для более надежного описания электростатического взаимодействия принято использовать схемы с электростатическими потенциалами (ESP [149,150], Electro-Static potential fitting) и ограниченными электростатическими потенциалами (RESP[151], Restrained Electro-Static Potential). В итоге суммарный заряд реальной системы должен быть целым числом. Суммарный заряд всей системы может меняться на каждом шагу оптимизации, если заряды модельной системы используются без каких-либо модификаций и атомный заряд связанного атома (CA) не равен нулю. Возможны несколько подходов решения проблемы со CA:

1) назначение новых зарядов на CA и атом модельной системы, к которому он присоединен, оставляя без изменения заряды на остальных атомах модельной системы [152];

2) подбор ESP и RESP зарядов модельной системы, предполагая CA равным 0 [151,153];

3) применение эффективного оператора заряда к электронам в модельной системе с масштабирующим множителем для принятия нулю заряда CA и перераспределения заряда с CA на все атомы модельной системы [154].

Использование метода электронного внедрения улучшает описание электростатического взаимодействия слоев QM/MM, а именно, учитывает поляризацию волновой функции QM части MM средой. Путем добавления одноэлектронного слагаемого описывающего атомные заряды MM окружения в QM гамильтониан модельной системы. Согласно методу электронного внедрения, электростатическое QM/MM взаимодействие и плотность зарядов QM части рассчитывается самосогласованно в QM области. Полная энергия системы с учетом этого выражается как

$$E_{ONIOM(QM1:QM2)-EE} = E^{V}_{QM,model} + E_{MM,real} - E^{V}_{MM,model}, \quad (80)$$

где гамильтониан задается как:

$$H^{V}_{QM,model} = H_{QM,model} - \sum_i \sum_N \frac{s_N q_N}{R_{iN}} + \sum_J \sum_N \frac{Z_J s_N q_N}{R_{JN}}. \quad (81)$$

N относится к атомам MM области, J — атомам QM области, и j — электронам QM области, s_N — масштабный множитель q_N — встроенный заряд MM атомов, Z_J — заряд ядра QM области.

Масштабный множитель используется, чтобы избежать сверхполяризации волновой функции из-за больших точечных зарядов вблизи границ QM региона, поэтому s_N приравнивается к нулю для зарядов удаленных меньше чем на 3 связи от QM области и единицы для всех других зарядов, но при этом все эти удаленные заряды учитываются в слагаемом описывающим MM реальную систему. Это уникальное отличие ONIOM субстрактивной схемы по отношению к аддитивным QM/MM методам, которое борется

одновременно с проблемой свехполяризиции и переучета(недоучета) электростатического QM/MM взаимодействия. Для решения проблемы сверхполяризации также применяются методы с перераспределением заряда вблизи QM/MM границы [155,156] или его гауссовым размытием [157,158].

Еще одним важным составляющим любого QM/MM подхода является разделение областей на модельную часть и окружающую среду. В отсутствие ковалентных связей дополнительных проблем в отдельном описании этих частей системы не возникает. В случае возникновения ковалентной связи на границе раздела QM/MM требуется ее “разрезать“, что приводит к образованию “болтающихся” связей или радикалов, которые вызывают усложнение расчетов в силу своей нефизичности. Для решения пограничной проблемы существует, в основном, три приближения: введение CA, пограничного атома (или псевдосвязи) или замороженной локальной орбитали [159,160].

В программе Gaussian в роли CA в схеме ONIOM используется атом водорода, который, обычно, заполняет оборванную C-C сигму связь [161,162]. Позиция CA может быть независима от атома, которого он заменяет. Изменяются длины связей, углы, в том числе и торсионные между CA и атомом модельной части, с которым он связан [142]. Ныне стандартный и лучший метод расчета положения CA был предложен группой Дапприча [145]:

$$R_{LA} = R_{LAC} + g(R_{LAH} - R_{LAC}), \quad (82)$$

где R_{LA} — радиус вектор CA, R_{LAH} — радиус вектор положения атома, который заменяется CA, R_{LAC} — радиус вектор атома к которому присоединяется CA, g — масштабирующий множитель. Таким образом CA располагается на месте между LAH и LAC. Достоинством такого подхода определения положения фиктивного CA является зависимость от положения атомов “реальной” системы. В результате количество степеней свободы остается равным 3N-6, где N количество атомов “реальной” системы. Для минимизации ошибок, вызванных использованием водорода в роли CA, разрезание связей на QM/MM границе должно тщательно проверяться.

Согласно электроотрицательности водорода, идеально разрезание должно происходить только вдоль инертных $C_{sp3} - C_{sp3}$ связей. Следует избегать процедуры разграничения для полярных связей с большим проводящим эффектом (такие как C-O, Si-O) или сильным сопряжением.

Перейдем к расчету таких свойств системы как энергия, градиент и гессиан в методе ONIOM. С учетом, что позиция CA определяется уравнением

$$R_{LA} = R_{LAC} + g(R_{LAH} - R_{LAC}), \quad (82),$$

перепишем формулу (78) в виде

$$E_{ONIOM(high:low)}(R) = E_{high,model}(R_{model}) + E_{low,real}(R) - E_{low,model}(R_{model}). \quad (83)$$

Здесь R_{model} обозначает координаты модельной системы с уже включенным CA, а R описывает реальную систему. Градиент системы по ядерным координатам тогда принимает вид

$$\frac{\partial E_{ONIOM(high:low)}(R)}{\partial R} = \frac{\partial E_{high,model}(R_{model})}{\partial R} + \frac{\partial E_{low,real}(R)}{\partial R} - \frac{\partial E_{low,model}(R_{model})}{\partial R}. \quad (84)$$

Преобразуем производную по реальным координатам следующим образом

$$\frac{\partial}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R_{model}} \frac{\partial R_{model}}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R_{model}} J(R_{model}, R), \quad (85)$$

где $J(R_{model}, R)$ — якобиан перехода между R_{model} и R. Используя два вышеуказанных уравнения получаем

$$\frac{\partial E_{ONIOM(high:low)}(R)}{\partial R} = \frac{\partial E_{high,model}(R_{model})}{\partial R_{model}} J(R_{model}, R) + \frac{\partial E_{low,real}(R)}{\partial R} - \frac{\partial E_{low,model}(R_{model})}{\partial R_{model}} J(R_{model}, R). \quad (86)$$

Каждый из трех получившихся градиентов рассчитывается, используя стандартные QM и MM программы. Дальнейшее дифференцирование дает матрицу вторых производных или другими словами гессиан системы

$$\frac{\partial^2 E_{ONIOM(high:low)}(R)}{\partial R^2} = J^T(R_{model}, R) \frac{\partial^2 E_{high,model}(R_{model})}{\partial {R_{model}}^2} J(R_{model}, R) + \frac{\partial^2 E_{low,real}(R)}{\partial R^2} - J^T(R_{model}, R) \frac{\partial^2 E_{low,model}(R_{model})}{\partial {R_{model}}^2} J(R_{model}, R). \quad (87)$$

Поскольку колебательные частоты полученные QM методами обычно относительно завышены по отношению к экспериментальным значениям, часто вводят эмпирические масштабные множители $c1, c2, c3$ для увеличения точности расчетов [145]:

$$\frac{\partial^2 E_{ONIOM(high:low)}(R)}{\partial R^2} = (c1)^2 J^T(R_{model}, R) \frac{\partial^2 E_{high,model}(R_{model})}{\partial {R_{model}}^2} J(R_{model}, R) + (c2)^2 \frac{\partial^2 E_{low,real}(R)}{\partial R^2} - (c3)^2 J^T(R_{model}, R) \frac{\partial^2 E_{low,model}(R_{model})}{\partial {R_{model}}^2} J(R_{model}, R). \quad (88)$$

В итоге матрица гессиана обладает размерностью $3N \times 3N$, которую можно далее явно использовать для оптимизации геометрии, расчета колебательных частот и нормальных мод, важных при построении формы спектра.

Для оптимизации геометрии в методе ONIOM предложены несколько методов. Первый — метод микроитераций. Этот гибридный метод сначала производит полную оптимизацию окружающей среды с помощью MM приближения, с фиксированной QM частью (микроитерация). Далее выполняется один шаг QM оптимизации (макроитерация). Процесс повторяется до выполнения критериев сходимости [142, 163]. Этот метод позволяет уменьшить количество “дорогих” QM вычислений, используя разноуровневые методы оптимизации, такие как алгоритмы второго порядка Ньютона Рафсона (НР) или оптимизации рациональной функции (ОРФ) [164] во внутренних координатах для модельной системы и первого порядка (такие как градиентного спуска) в декартовой системе координат для описания реальной, включающей окружающую среду, части [165].

Несмотря на эффективность, вышеописанный метод имеет некоторые недостатки, которые были исправлены в квадратично связанном оптимизационном методе, предложенном в работе [166]. Определим исправление этих недостатков, как требования к улучшенному методу:

1) Преобразование Гессиана использованного при макроитерации должно быть правильно определено (метод ОРФ этого не предоставляет).

2) Макроитерационный шаг должен включать взаимодействие между QM и MM частями системы (его отсутствие может привести к осцилляциям оптимизации при переходе от QM к MM расчетам и наоборот)
3) Использование методов, принятых в схемах оптимизации второго порядка, такие как механизмы преобразования доверительного радиуса и линейного поиска, с применением их к полному шагу оптимизации, включающему все координаты (QM и MM).

Опираясь на вышеуказанные требования в работе [166] уравнения ОРФ были решены для полного пространства QM/MM координат

$$\begin{bmatrix} H^{ONIOM} & g^{ONIOM} \\ (g^{ONIOM})^t & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta q^{ONIOM} \\ 1 \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} H^{QM} & H^{coupling} & g^{QM} \\ H^{coupling} & H^{MM} & g^{MM} \\ (g^{QM})^t & (g^{MM})^t & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta q^{QM} \\ \Delta q^{MM} \\ 1 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \Delta q^{QM} \\ \Delta q^{MM} \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (89)$$

где H^{ONIOM}, $g, \Delta q$ представляют Гессиан системы, градиент и модуль изменения координат. Для решения этих уравнений применен итеративный алгоритм Дэвидсона [167]. Алгоритм использует матрицу только как оператор и образует из них вектор, таким образом, не требует хранения Гессиана, а только некоторых векторов, что дает возможность производить вычисления как O(N) для использования памяти и времени процессоров, вместо $O(N^3)$ или даже $O(N^4)$ от размера системы N при учете целого Гессиана [166]. Координатная система остается той же самой, что и в методе микроитераций: внутренние координаты для QM части и декартовы для MM. Преобразования введённые в квадратично связанном оптимизационном методе позволяют улучшить стабильность, исключая неустойчивые шаги между оптимизациями QM и MM частей, что в итоге приводит к хорошей сходимости вблизи локальных минимумов.

1.5. Использование многомодовой модели смещенных гармонических осцилляторов для описания вибронной структуры спектра

Данная глава в опирается на работы [1,168,169,170], в которых было обобщены представления теорий о форме полосы поглощения основанной на многомодовой модели смещенных гармонических осцилляторов. Приведенные в этих работах теоретические модели будут использоваться, как основной инструмент, для интерпретации экспериментальных спектральных данных с точки зрения описания электронно-колебательных взаимодействий

Нам понадобится набор приближений для описания системы. Запишем их в порядке упрощения:

1) Теория возмущений первого порядка при поглощении (испускании) света. Для описания волновой функции используется приближение Борна Оппенгеймера (еще называют адиабатическим приближением).
2) Кондоновское приближение. Тоже самое, что и в пункте (1) за исключением зависимости элементов матрицы электрического диполя от положения ядер (грубое адиабатическое приближение).171
3) Полуклассический подход Франка-Кондона. Ядра рассматриваются неподвижными во время оптического перехода. [172]. Вероятность определения исходной конфигурации основана на квантово-статистической механике.
4) Классический подход Франка Кондона: тоже самое, что и (3) но начальная конфигурация выбирается с учетом классической статистической механики.

В данной работе мы будем использовать разные уровни вышеуказанных подходов.

Рассмотрим вероятность (в 1 секунду) перехода из электронного состояния a (с соответствующей электронной функцией $\Psi_a(r,q)$, где r отвечает за положение электронов, а q — за ядерную конфигурацию системы) с

колебательным уровнем α в электронное состояние b (с функцией $\Psi_b(r,q)$) с колебательным уровнем β при поглощении светового кванта [173] (здесь и далее формулы буду представлены в атомных единицах)]:

$$\tau(\Omega) = \frac{4\pi^2\Omega}{3\mathrm{cn}(\Omega)} I_{ab}(\Omega), \quad (90)$$

$$\Omega = E_{b,\beta} - E_{a,\alpha}. \quad (91)$$

Здесь Ω — частота испускаемого фонона, $\mathrm{n}(\Omega)$ — коэффициент преломления среды, с — скорость света. $E_{b,\beta}$ и $E_{a,\alpha}$ обозначают энергетические уровни вибронных состояний. Величину $I_{ab}(\Omega)$ называют формой линии вибронного спектра. Рассмотрим представление этой величины предложенное в работе [1]:

$$I_{ab}(\Omega) = Av_\alpha \sum_{\alpha\beta} |\langle a,\alpha|M_{ab}|b,\beta\rangle|^2 \delta(E_{b\beta,} - E_{a,\alpha} - \Omega) \quad (92)$$

$$|\langle a\alpha|M_{ab}|b\beta\rangle| = \left\langle X_{b\beta}(q)\middle|\langle\Phi_b(r,q)|M|\Phi_a(r,q)\rangle\middle|X_{a\alpha}(q)\right\rangle, \quad (93)$$

где M_{ab} — соответствующий дипольный момент перехода, $\Phi(r,q)$ — электронные, $X(q)$ — колебательные волновые функции.

Используем интегральное представление дельта функции:

$$\delta\left(E_{b,\beta} - E_{a,\alpha} - \Omega\right) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left(E_{b\beta,} - E_{a\alpha} - \Omega\right)t} dt. \quad (94)$$

Тогда спектр поглощения может быть переписан в виде Фурье преобразования, как это было получено в работе [1]:

$$I_{ab}(\Omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\Omega \mathrm{t}} I_{ab}(t) dt, \quad (95)$$

$$I_{ab}(\mathrm{t}) = Av_\alpha \sum_{\alpha\beta} \langle a\alpha|M_{ab}{}^*|b\beta\rangle \times \left\langle b\beta\middle|e^{iH_b t} M_{ab} e^{-iH_a t}\middle|a\alpha\right\rangle, \quad (96)$$

где $E_{b,\beta}$ и $E_{a,\alpha}$ заменены на соответствующие колебательные гамильтонианы для возможности суммирования по конечным фононным состояниям β:

$$I_{ab}(\mathrm{t}) = Av_\alpha \left\langle b\beta\middle|M_{ab} e^{iH_b t} M_{ab} e^{-iH_a t}\middle|a\alpha\right\rangle. \quad (97)$$

Для выполнения усреднения по Больцману добавим множитель $(kT)^{-1}H_a$, что приводит к следующему представлению $I_{ab}(\mathrm{t})$ в терминах следов матрицы:

$$I_{ab}(\mathrm{t}) = Av_{\alpha}\langle b\beta|M_{ab}{}^{*}e^{iH_b t}M_{ab}e^{-iH_a t}|a\alpha\rangle =$$
$$tr\left[M_{ab}{}^{*}e^{iH_b t}M_{ab}e^{-iH_a t}e^{-H_a(kT)^{-1}}\right]/tr[e^{-H_a(kT)^{-1}}]. \quad (98)$$

Перейдем к вычислению в $\mathrm{I_{ab}(t)}$ в рамках модели гармонических колебаний, применив кондоновское приближение к вышеизложенным формулам. Для начала применим приближение Борна-Оппенгеймера для электронно-колебательной волновой функции:

$$\Psi_{a\alpha} = \Phi_a(r,q)X_{a\alpha}(q), \quad (99)$$

а затем кондоновское приближение, то есть, предположим, что дипольный момент перехода $M_{ab} \cong M_{ab}(q_0)$, где q_0 является некоторой исходной ядерной конфигурацией, тогда формулу (89) можно переписать в виде

$$I_{ab}(\Omega) = |M_{ab}(q_0)|^2 Av_{\alpha}\sum_{\beta}|\langle\alpha|\beta\rangle|^2\delta\left(E_{b\beta,} - E_{a,\alpha} - \Omega\right), \quad (100)$$

где $|\langle\alpha|\beta\rangle|$ называются факторами Франка-Кондона по колебательным состояниями. Нормируя на квадрат дипольного момента перехода, получаем

$$G_{ab}(\Omega) = I_{ab}(\Omega)/|M_{ab}(q_0)|^2 \quad (101)$$

$$G_{ab}(\Omega) = Av_{\alpha}\sum_{\beta}|\langle\alpha|\beta\rangle|^2\delta(E_{b\beta,} - E_{a,\alpha} - \Omega) \quad (102)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G_{ab}(\Omega)d(\Omega) = 1. \quad (103)$$

Согласно Фурье-преобразованию ненормированного спектра $I_{ab}(\Omega)$ (формулы 92 и 93) проведем аналогичную процедуру для нормрованного спектра $G_{ab}(\Omega)$, в результате получим

$$G_{ab}(\mathrm{t}) = Av_{\alpha}\sum_{\beta}|\langle\alpha|\beta\rangle|^2 e^{-i(H_a - H_b)t}. \quad (104)$$

Разложим в рамках гармонического приближения вблизи q_0 энергии адиабатических потенциальных поверхностей электронных состояний a и b в ряд по нормальным модам q_j системы с учетом модели Лакса, предполагающей, что нормальные моды и соответствующие им колебания остаются неизменными в обоих электронных состояниях, а единственным следствием электронного возбуждения для ядерной подсистемы является сдвиг равновесного положения нормальных координат:

$$E_a(q) = E_a(q_0) + \sum_j V_{a_j}(q_j - q_{0_j}) + \sum_j \omega_j{}^2 (q_j - q_{0_j})^2 \quad (105)$$

$$E_b(q) = E_b(q_0) + \sum_j V_{b_j}(q_j - q_{0_j}) + \sum_j \omega_j{}^2 (q_j - q_{0_j})^2, \quad (106)$$

где V_{a_j} и V_{b_j} градиент потенциальных поверхностей электронных состояний a и b (см. **Рисунок 11**)

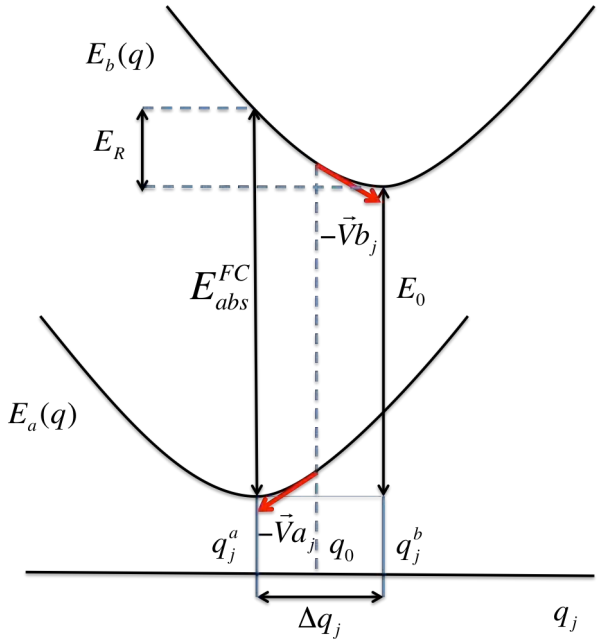


Рисунок 11 Схематическое изображение модели Лакса. $E_{a,b}(q)$ — потенциальные поверхности, V_{a,b_j} — градиенты вдоль потенциальных поверхностей в некоторой координате q_0, $E_{abs}^{FC}(q)$ — энергия Франк-Кондоновского перехода при поглощении, E_R — энергия реорганизации, E_0 — энергия бесфононного перехода.

Опираясь на алгоритм Ньютона-Рафсона и зная градиенты и гармонические частоты запишем смещение исходной конфигурации q_0 по отношению к равновесному (нижнему или верхнему) и общий сдвиг между двумя минимумами состояний

$$q_{a,b_j} - q_{0_j} = -V_{a,b_j}/\omega_j{}^2 \quad (107)$$

$$\Delta q_j = q_{a_j} - q_{b_j} = -(V_{b_j} - V_{a_j})/\omega_j{}^2. \quad (108)$$

Далее опишем безразмерную величину, называемую фактором Хуанга-Рис (ХР), отвечающую за вклады от отдельных колебательных квантов определённой моды в энергию реорганизации системы при переходе между

адиабатическими поверхностями потенциальной энергии с нижнего на верхнее электронное состояние системы.

$$S_j = \Delta q_j{}^2 \omega_j/2 = (V_{b\,j} - V_{a\,j})^2/2\omega_j{}^3 \quad (109)$$

$$E_R = \sum_j S_j \omega_j \quad (110)$$

С учетом введенных параметров ХР и вышеуказанных приближений характеристическая функция для спектра поглощения, $G_{ab}(\mathrm{t})$ (соответствующая нормированному спектру из формулы (98)), имеет вид, впервые введённый в работе Лакса [1]:

$$G_{ab}(\mathrm{t}) = e^{(i\Omega_0 t)+\sum_j S_j\left[\left(2\bar{n}_j+1\right)(1-\cos\omega_j t)+i\sin\omega_j t\right]} \quad (111)$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\left(\frac{\omega_j}{kT}\right)}-1}, \quad (112)$$

где Ω_0 является частотой бесфононного электронного перехода, $\bar{n}_j -$ термическая заселенность j-ой колебательной моды.

Описанная выше модель будет применяться в данной работе, где будет изучаться форма полосы спектров поглощения. Модель Пекара [174], используемая для случаеы высоких температур, а также более подробная и обобщенная гармоническая модель, учитывающая различный набор колебательных мод для низшего и высшего электронных состояний Кубо-Тоязавы [175], в рамках нашей работы не рассматривались.

Рассмотрим границы применимости Модели Лакса. Используется линейная зависимость дипольного момента электронного перехода от координат ядер. В рамках кондоновского приближения структура вибронной полосы перехода между двумя невырожденными состояниями задается только полносимметричными колебаниями. Не берется в рассмотрение случаи вырождения электронно-колебательных уровней, где с учетом некондоновских поправок спектр должен формироваться в дополнение к полносимметричным, еще и ян-теллеровскими колебаниями [176]. В модели не учитывается смешивание нормальных мод под действием электронного возбуждения (Эффект Душинского) [177], а также Герцберг-Теллеровские (ГТ)

взаимодействия, приводящие к зависимости от координат ядер дипольного момента электронного перехода [178].

1.6. Механизмы уширения спектральной линии

Однородное уширение. Модель Лакса, используемая в данной работе, описывает вклад однородного уширения в суммарный спектр. Будем использовать терминологию введенную в работе [179]. Высокочастотные моды будем обозначать, как «жесткие» колебания, а низкочастотные, как «мягкие». Жесткие моды задают электронно-колебательную прогрессию, или другими словами — структуру спектра. Мягкие моды дают вклад в уширение полос, заданных жесткими модами. Для примера рассмотрим двухмодовую модель из работы [179], состоящую из одной жёсткой $\Omega_1/2\pi$=1000 см$^{-1}$ (с S_1=1) и одной мягкой моды $\Omega_2/2\pi$=100 см$^{-1}$ (с S_2=3) см$^{-1}$ (см. **Рисунок 12**).

Для отдельного пика, отвечающего жесткому колебанию, квадрат дисперсии распределения интенсивности за счет одного мягкого колебания будет выглядеть следующим образом

$$(\delta\nu_j)^2 = S_j\Omega_j cth\frac{\Omega_j}{2kT}. \qquad (113)$$

При повышении температуры или увеличении вклада мягких мод в модели происходит размытие спектра и, как следствие, тонкая структура, отвечающая жестким модам, может исчезнуть, в следствие чего будет наблюдаться только огибающая спектра.

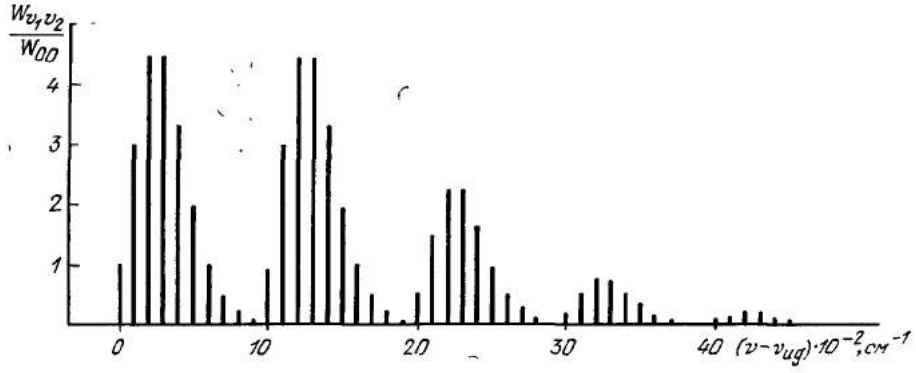


Рисунок 12. Схематическое изображение спектра в двухмодовой модели Лакса с частотами $\Omega_1/2\pi$=1000 см$^{-1}$ (с S_1=1) и $\Omega_2/2\pi$=100 см$^{-1}$ (с S_2=3) см$^{-1}$. Из работы [179].

Неоднородное уширение. Если говорить о растворах, то взаимодействие вещества с окружением приводит к вкладу в спектр за счет неоднородного уширения. Оно возникает из-за неоднородности растворителя вблизи разных частей растворенного вещества, что приводит к смещению линий “идеального спектра”. Разложим по Тейлору величину частоты поглощения при электронном переходе Ω по параметру плотности растворителя n

$$\Omega\,(\mathrm{n}) = \Omega_0 + A(n - n_0). \qquad (114)$$

Тогда выражение для энергии вблизи этой области будет иметь вид

$$\mathrm{E}\,(\mathrm{n}) = \mathrm{E}_0 + B(n - n_0)^2. \qquad (115)$$

В следствие чего форма линии спектра примет вид

$$\mathrm{I}(\Omega) = \mathrm{I}_0(\Omega)\exp\left[-\frac{(\Omega-\Omega_0)^2}{2(\Delta)^2}\right] \qquad (116)$$

При этом дисперсия задается выражением

$$(\Delta)^2 = 2kTE_R^S, \qquad (117)$$

где E_R^S – энергия реорганизации растворителя, или другими словами — разность между энергией растворителя «до» и «после» уравновешивания системы при переходе в возбужденное состояние. Континуальная модель PCM позволяет непосредственно вычислить эту разность

$$(\Delta)^2 = 2kT(E_{neq} - E_{eq}) \qquad (118)$$

В рамках модели PCM неуравновешенная (neq) и уравновешенная (eq) системы определяются разными диэлектрическими постоянными. В первом случае реакционное поле из-за быстрых компонент степеней свободы растворителя зависит от оптической (частотно-зависимой) диэлектрической постоянной, которая обычно равна квадрату коэффициента преломления. Равновесная сольватация в свою очередь определяется статической диэлектрической постоянной.

Наличие равновесных конформеров. При наличии нескольких конформаций спектр системы состоит из суммы термически взвешенных спектров поглощения, где каждый из них в свою очередь может состоять из нескольких электронных переходов. Площадь каждой полосы поглощения

нормализована на силу осциллятора f_{ab}^{i}, соответствующей i-му переходу из состояния a в b.

$$I^{i}(\Omega) = \sum_{b} f_{ab}^{i}\, I_{ab}^{i}(\Omega), \tag{119}$$

где $I_{ab}^{i}(\Omega)$ описывает вибронную структур отдельной полосы. С учетом больцмановских весов η_i вышеуказанная формула принимает вид

$$I(\Omega) = \sum_{i} \eta_i \sum_{b} f_{ab}^{i}\, I_{ab}^{i}(\Omega), \tag{120}$$

$$\eta_i = \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) / \sum_{j} exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right), \tag{121}$$

где ΔE_i − разность между энергиями основного состояния текущего и самого низколежащего по энергии конформера.

1.7. Анализ натуральных молекулярных орбиталей

Для определения природы переходов между фрагментами исследуемых систем, будем использовать широко используемый анализ, основанный на натуральных орбиталях переходов (НОП) [180]. Введём определение молекулярных орбиталей (МО) и матриц переходов. Пространственную часть МО можно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО)

$$\varphi_i(\mathrm{r}) = \sum_{j} C_{i,j} \chi_j\,(\mathrm{r}), \tag{122}$$

где коэффициенты разложения $C_{i,j}$ определяют вклады АО χ_j в МО φ_i

Используя данное представление МО и числа заселения ζ_i занятых МО можно представить плотность в усредненном самосогласованном поле как

$$\rho(r) = \sum_{i}^{Nocc} \zeta_i\,(\varphi_i(\mathrm{r}))^2, \tag{123}$$

где заселенность $\zeta_i = 2$, отвечает системе с ограниченной оболочкой.

Теперь запишем одноэлектронную матрицу плотности перехода (МПП) [181]:

$$T_{mn}^{\alpha} = \langle \Phi_m^{\alpha} | a_m^{*} a_n | \Phi_n^{0} \rangle, \tag{124}$$

где Φ_n^0 и Φ_m^{α} функции основного и возбуждённого состояний. Индексы m и n обозначают номера атомных орибталей. Диагональные элементы T_{mm}^{α} представляют суммарный заряд на m-той атомной орбитали, когда происходит переход из основного в возбуждённое состояние α , недиагональные

T_{mn}^{α} элементы представлют амплитуды вероятности одновременного нахождения дополнительного электрона на орбитали m и дырки на орбитали n.

Перейдем к НОП. Они дают возможность отобразить картину возникновения экстра электронов и дырок при возбуждении. НОП получают из МПП путем диагонализации в базисе канонических МО. Матричный элемент $T_{mn}^{\alpha,MO}$ представляет собой амплитуды вероятностей электронных переходов между молекулярными орбиталями вместо атомных базисных функций. В случае конфигурационного взаимодействия с включением однократно возбужденной электронной конфигурации и приближения Тамма-Данкова, матричные элементы $T_{mn}^{\alpha,MO}$ совпадают с коэффициентами переводящими φ_n в φ_m [182]. МПП не является симметричной и квадратной, так как количество занятых и вакантных орбиталей различно, поэтому ее нельзя диагонализировать.

Пусть у нас есть матрица перехода $T^{\alpha,MO}$ размерностью M на N. Выполним для нее сингулярное разложение

$$T^{\alpha,MO} = U\Lambda V^{tr}, \quad (125)$$

где Λ — диагональная матрица с $\Lambda_{ii} = \sqrt{\lambda_i}(i = 1, \dots, M)$, представляющими собственные значения. Матрицы U и V содержат собственные вектора для дырочных частичных НОП. Также U и V являются собственными векторами матриц $TT^{tr}(M\times M)$ и $TT^{tr}(N\times N)$.

Используя матрицы U и V, определим дырочные и частичные НОП как [180]:

$$\psi_j^h = \sum_i U_{i,j}\phi_i^o(r), \quad (126)$$

$$\psi_j^p = \sum_i V_{i,j}\phi_i^v(r), \quad (127)$$

где $\phi_i^o(r)$ и $\phi_i^v(r)$ представляют занятые и вакантные молекулярные орбитали. Волновые функции ψ_j^h и ψ_j^p соответствуют одним и тем же собственным значениям $\sqrt{\lambda_i}$. Так как M меньше N, изначальная матрица редуцируется до $M\times M$ в базисе НОП.

В терминах НОП, дырочная плотность $\rho^h(r)$, частичная плотность $\rho^p(r)$ и плотность перехода $\rho^t(r)$ записывается как:

$$\rho^h(r) = \sum_j \lambda_i \, (\psi_j^h(r))^2 \tag{128}$$

$$\rho^p(r) = \sum_j \lambda_j \, (\psi_j^p(r))^2, \tag{129}$$

$$\rho^t(r) = \sum_j \sqrt{\lambda_j} \psi_j^h(r) \psi_j^p(r), \tag{130}$$

где в последнем выражении НОП переставлены так, чтобы $\psi_j^h(r)$ и $\psi_j^p(r)$ соответствовали одному и тому же собственному значению $\sqrt{\lambda_j}$.

В итоге коэффициент распределения НОП определяется как [183]

$$w = \left(\sum_j \lambda_j\right)^2 / \sum_j {\lambda_j}^2. \tag{131}$$

Этот коэффициент может считаться мерой участия орбиталей в исследуемом электронном переходе и будет использован далее в работе.

2. Методика расчетов.

2.1. Расчет энергий образования комплексов флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина с молекулами аналитов методом теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки (DFT-D)

Взаимодействие индикатора DPAA с молекулой аналита определяется нековалентными дисперсионными взаимодействиями, поэтому для квантово-химических расчетов подбирались соответствующие функционалы плотности[184]. Был использован метод DFT-D с обменно-корреляционным функционалом B97-D. Для оптимизации геометрии основного состояния комплексов DPAA использован двухэкспонентный валентно-расщепленный базис с набором поляризационных функций 6-31G(d,p) [185]. В качестве исходных геометрий были использованы структуры, полученные ранее в работе [4]. После нахождения равновесной геометрии расчет энергии образования комплексов был проведен с использованием трехэкспонентного валентно-расщепленного базиса с двумя наборами поляризационных функций 6-311G(f,2d,2p) [186]. Данный подход позволил минимизировать базисную суперпозиционную ошибку, возникающую из-за малости базисного набора функций. Для расчетов использовалась программа GAMESS-US [121].

2.2. Расчеты спектров свободного Zn(II)-тетрафенилпорфирина и Zn(II)-порфирина, а также образование ими комплексов с аминами

Методика, приведенная в данном разделе, описана в работе [20]. Оптимизация геометрии исследуемых структур проводилась методом DFT с функционалом PBE0 в базисе def2-svp (аналогичный 6-31G*) [187]. Спектры поглощения рассчитывались в рамках нестационарной теории функционала плотности TDDFT в базисе def2-svp с функционалами PBE0 и B3LYP (аналогично расчетам свободных порфирина и тетрафенилпорфирина в работах [188, 189]). Растворитель описывался в рамках континуальной модели сольватации C-PCM и SMD [133]. Для расчета энергий образования комплексов с аминами в присутствии молекул растворителя исследуемый амин располагали

над цинком с координационной связью N–Zn, после чего проводили оптимизацию системы и рассчитывали энергии образования комплексов. Помимо континуальной модели влияние растворителя (1,2-дихлорэтана) учитывали, добавляя молекулу растворителя в аксиальное положение, исходя из того, что близлежащие молекулы растворителя определяют изменения в спектре комплекса. Рассматривались различные варианты координации 1,2-дихлорэтана с отбором более энергетически выгодных структур. Для расчетов были использованы программные пакеты GAMESS-US [190] и ORCA [191]. В программном пакете ORCA метод TDDFT реализован только в приближении Тамма–Данкова (TDA), тогда как программа GAMESS-US позволяет выполнять расчеты как в приближении TDA, так и без него. Было проверено влияние этого приближения на результаты расчетов спектров поглощения порфиринов цинка на примере свободного ZnTPP.

2.3. Расчеты формы полосы спектров поглощения гибких органических хромофоров на примере $DBMBF_2$ и его производных

Поскольку вибронная структура зависит от выбора обменно-корреляционного функционала были рассмотрены работы 192,193, в которых оценивалась применимость различных DFT функционалов при моделировании формы полосы спектров поглощения и люминесценции. Согласно этим статьям можно сделать заключение, что функционалы B3LYP, CAM-B3LYP, и PBE0 обеспечивают согласование с экспериментальными данными. Однако в работе [4] было показано, что PBE0 ошибочно воспроизводит силы осцилляторов и относительные положения пиков в производных $DBMBF_2$, поэтому в нашей работе будут рассматриваться только B3LYP и CAM-B3LYP функционалы.

Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета программ GAMESS-US.

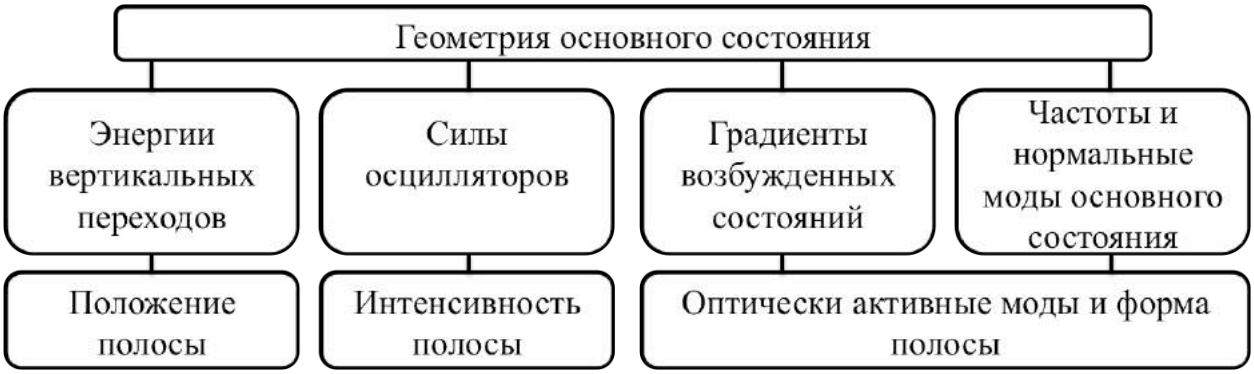


Рисунок 13. Блок-схема расчета вибронной структуры полос спектров поглощения.

Опишем детальнее структуру расчетов, отображенную на блок схеме (см. **Рисунок 13**):

1) Оптимизация геометрии основного состояния проводилась в DFT-D с функционалами B3LYP и CAM-B3LYP в базисе 6-311G(d,p) и дисперсионной поправкой, предложенной Гримме [105, 194]. Учет растворителя тетрагидрофурана был выполнен, применяя модель сольватации SMD. Также проведены расчеты с супрамолекулярной моделью сольватации (явным добавлением молекул растворителя).

2) Энергии вертикальных переходов и силы осцилляторов рассчитаны, используя TDDFT с теми же параметрами, как и в пункте 1.

3) Частоты основного состояния и нормальные моды рассчитаны с учетом растворителя, но без включения дисперсионной поправки. Рассмотрим подробнее расчет Гессиана основного состояния в континуальной модели PCM. По умолчанию, модель PCM использует статическую диэлектрическую константу, которая включает в себя, как быструю, так и медленную релаксацию системы. Известно (114, 195), что кондоновские вертикальные электронные переходы достаточно быстры, что должна учитываться только быстрая составляющая отклика среды, отраженная в диэлектрической проницаемости на бесконечной частоте. Вибронные переходы в 10-1000 раз медленнее электронных, поэтому структурная релаксация растворителя здесь может оказывать

значительное влияние на систему. Для сравнения возможного влияния на структурную релаксацию рассчитанных частот было оценен период колебаний наименьших “мягких” колебаний (около 20 см$^{-1}$, что отвечает времени примерно ~1.7 пс) по отношению к времени диэлектрической релаксации релаксации ТГФ (от 4 до 25 пс., при комнатной температуре [196,197|]). Как видно, что самые медленные колебания системы быстрее релаксации растворителя, поэтому в данной работе для расчета Гессиана будет достаточно учесть только быструю составляющую диэлектрической проницаемости.

4) При рассчитанных нормальных модах получены сдвиги вдоль нормальных координат, используя алгоритм Ньютона-Рафсона. В рамках нашей модели за исходную конфигурацию был принят минимум основного состояния системы, что позволило уменьшить вычислительные затраты и ограничиться расчетом градиента системы только в возбужденном состоянии (см. **Рисунок 14**).

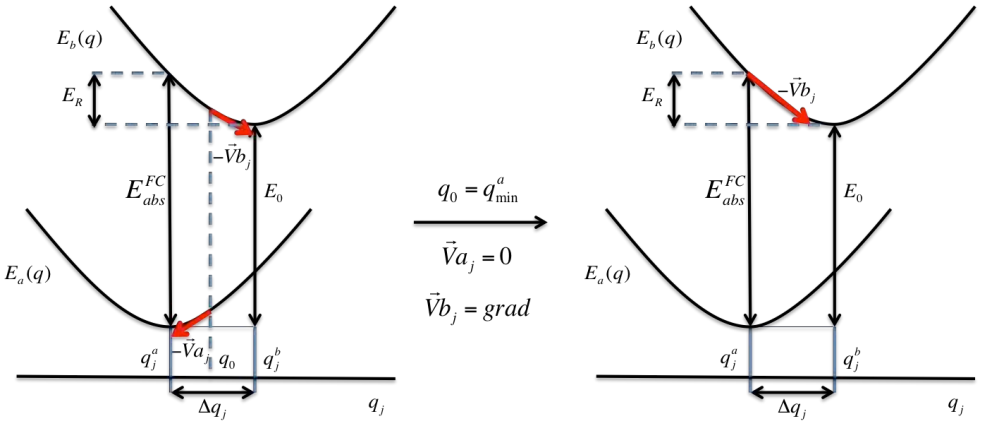


Рисунок 14. Схематическое изображение перехода от использования градиентов возбуждённого и основного состояний только к возбужденному путем переноса исходной конфигурации в минимум основного состояния.

5) Для воспроизведения вибронной структуры спектров поглощения использовалась многомодовая модель смещенных гармонических осцилляторов, подробно описанная в главе 1.5. Все входящие в схему расчетов (см. **Рисунок 13**) параметры были взяты из первопринципных расчётов согласно методологии разработанной в

работах[198199200201202]. Стоит отметить, что моделирование спектра поглощения требует численной оценки Фурье преобразования в уравнении (95) которая должна быть представлена с учетом сходимости интеграла на бесконечности (при $t \to \pm\infty$). Для этого в интеграл вводится затухающий множитель $exp^{-\Gamma|t|}$ и проводится стандартное численное фурье преобразование с достаточно большим временнным интервалом. Далее, используя теорему о свертке как и в работе [201] затухающая функция дает лоренцево размытие производящей функции (порядка Г) частотного спектра. Таким образом величина параметра Г определяет разрешение рассчитанного спектра. В данной работе было взято $\Gamma = 1.4\ \mathrm{cm}^{-1}$

2.4. Расчет оптически активных мод и формы полосы спектра поглощения родаминового гетеродимера RHO-TAMRA

Посвящен расчетам для определения оптически активных мод и формы полосы спектра поглощения родаминового гетеродимера RHO-TAMRA. Вычисления формы полосы проведены в рамках модели Лакса с учетом мод ближайшего окружения. Использовалась программа Gaussian09D [203]. Исходные геометрии были взяты из МД траектории. Для учета окружения представленного в виде ДНК, линкеров и растворителя электронная и вибронная структура RHO-TAMRA была получена с использованием комбинированной QM/MM модели ONIOM и структур из молекулярно-динамической (МД) траектории (см. **Рисунок 15**).

Рисунок 15. Блок-схема расчета структуры полос спектров поглощения методами основанными на многомодовой модели Лакса и на уширении вертикальных переходов отдельных и суммировании по всем структурам из выборки.

МД расчеты представлены с параметрами силового поля согласно работе [49]:

— выбраны 2 наиболее энергетически выгодных конформера

— использован программный пакет Amber12 [204]

— силовое поле PARM99/BSC0 использовано для ДНК и обобщенное силовое поле AMBER (Generalized AMBER Force Field, GAFF [205]) для RHO-TAMRA и линкеров

— заряды рассчитаны методом RESP [206], включающим подборку атомных зарядов к электростатическому потенциалу на уровне расчета HF/6-31G(d)

— для описания окружения использовалась TIP3P модель воды [207] с минимальным расстоянием в 10 Å между ДНК или RHO-TAMRA и гранью кубической ячейки

— добавлены ионы натрия для обеспечения электронейтральности системы.

— для оценки электростатических взаимодействий в ходе МД траектории использовался метод Эвальда [208], использующий радиус обрезания равный 9 Å и SHAKE [209] алгоритм, ограничивающий колебания связей, включающих водородные

— при оптимизации на первом шаге система ДНК-RHO-TAMRA частично зафиксирована (500 ккал моль$^{-1}$Å^{-2}), в то время как ионы натрия и вода подвергаются 10000 циклам оптимизации. Далее вся система полностью подвергается еще 10000 шагам оптимизации. На следующем шаге система из ДНК снова фиксируется (25 ккал моль$^{-1}$Å^{-2}), в течение 100пс производился нагрев от 0 до 300K с условием термостата Ланжевена при постоянном объеме. После нагрева система подвергается релаксации в течение 150пс в NPT-ансамбле

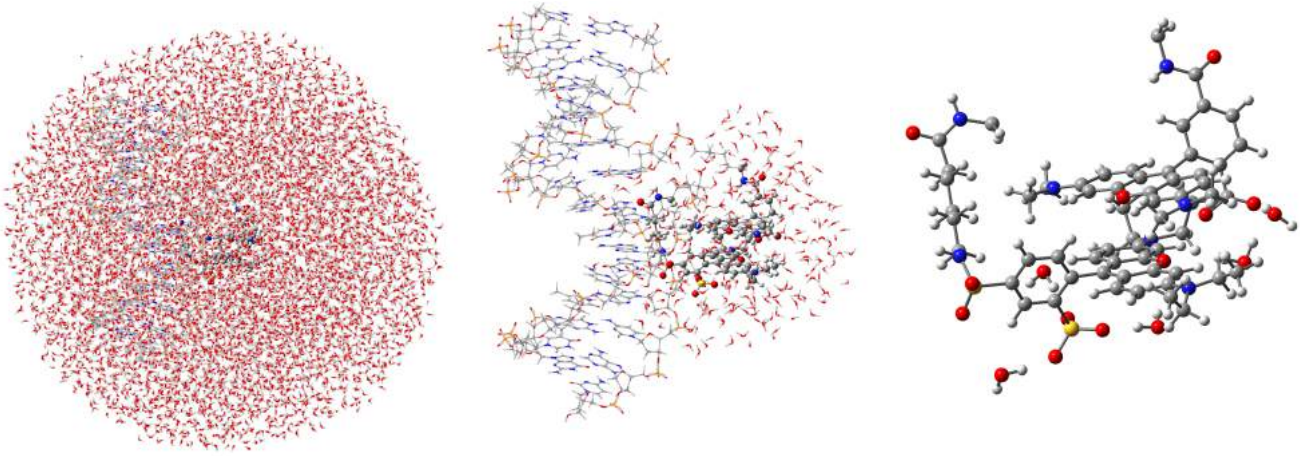
— МД расчет траектории проводился на временном интервале в 60 нс с шагом в 2 фс в при постоянном давлении и температуре 300 K.

После расчета МД траектории расчеты разделяются на два направления:

1) моделирование вибронной структуры спектра поглощения в локальном минимуме
    a. выборка репрезентативной структуры, основанная геометрических особенностях системы
    b. оптимизация в ONIOM с жестким критерием сходимости
    c. расчет формы полосы спектра поглощения в многомодовой модели Лакса
2) расчет спектра поглощения, как распределение энергий вертикальных переходов образцов, выбранных из последних 8 нс траектории
    a. выборка из МД траектории, включая молекулы воды вблизи анионных групп
    b. фильтр структур, используя анализ НОП

c. расчет энергий вертикальных переходов с дальнейшим гауссовым уширением отдельных пиков в континуальной модели PCM.

Для нахождения репрезентативной структуры были исследованы геометрические параметры, определяющие межмолекулярные взаимодействия компонент системы, которые могут влиять на структуру спектра поглощения. Далее кубическая ячейка репрезентативной структуры преобразуется в сферическую область вокруг хромофора с расстоянием до 30 Å от атомов RHO-TAMRA до молекул воды (см. **Рисунок 16** А). Такое значение для расстояния было выбрано для достаточного учета эффектов дальнодействия, согласно работам [210,211].



а) б) в)

Рисунок 16. Уровни для расчета репрезентативной структуры в ONIOM модели: а) вся система; б) часть, незафиксированная при оптимизации; в) QM часть с добавленными молекулами воды.

В результате модель системы состоит из следующих частей:

— QM часть: RHO-TAMRA, линкеры и молекулы воды с водородной связью с SO_3 -группой RHO и COO -группой TAMRA (см. **Рисунок 16** В).

— Подвижная MM часть: ДНК и молекулы воды на расстоянии двух водных оболочек (около 7 Å, см. **Рисунок 16** Б).

— Замороженная MM часть: молекулы воды, не входящие в две вышеуказанные части, а также ионы натрия.

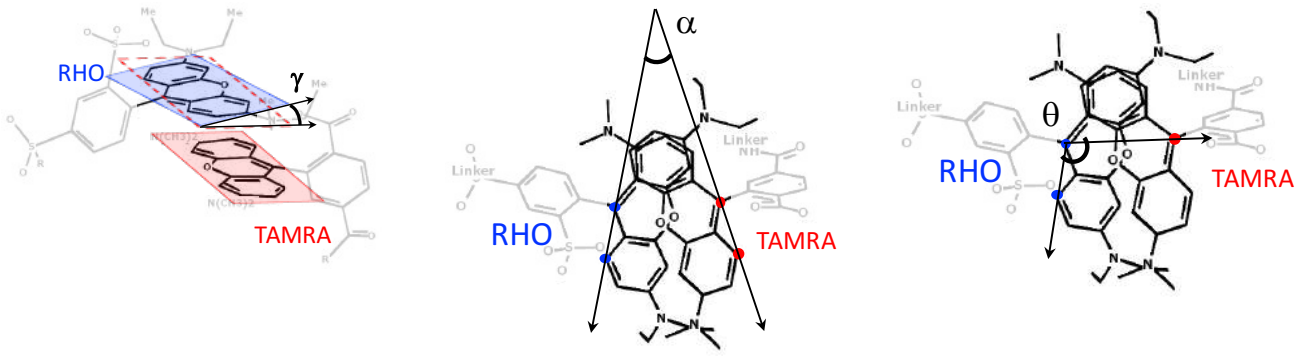
ONIOM оптимизация QM части рассчитывается в рамках теории DFT (CAMD-B3LYP/6-311(d,p)) с использованием электронного внедрения (см. описание в главе 1.4). MM часть рассматривается в силовом поле Amber, встроенного в пакет Gaussian09. Условием сходимости геометрии является отсутствие мнимых мод при расчете нормальных колебаний системы (как первое приближение параметров оптимизации были взяты следущие параметры: максимальный шаг оптимизации равный 0.01 а.е., среднеквадратическое отклонение параметра силы 0.0017 а.е.), использовалась опция ”квадмакро” (см. описание в главе 1.4), для учета взаимодействия внутренних координат QM части и декартовых в MM с целью получения большей точности расчетов.

Для расчета спектра, как усреднения энергий вертикальных переходов по ансамблю, 400 структур были выбранны из траектории с шагом в 20пс. Далее вырезалась только QM часть системы с окололежащими вблизи (меньше 2.5 Å) анионных групп молекулами воды (см. **Рисунок 16** B) и производился расчет методом TDDFT/CAM-B3LYP-D/PCM. Форма полосы определялась гауссовым размытием вертикальных переходов с дисперсией полученной от мягких мод (меньше 250 см$^{-1}$).

Для исследования природы вертикальных переходов в зависимости от геометрических параметров системы были рассмотренны следующие группы углов:

— углы, связанные с относительным положением плоскостей ксантеновых фрагментов RHO и TAMRA (см. **Рисунок 17**).

— углы, отвечающие поворотам аминогрупп по отношению к ксантеновым фрагментам, поскольку их взаимное положение влияет на взаимную ориентацию плоскостей ксантеновых фрагментов.



а) б) в)

Рисунок 17. (а) γ — угол между плоскостями ксантеновых фрагментов (б) α — угол между поляризационными осями RHO и TAMRA (в) и θ — угол образованный поляризационной осью RHO и центром ксантенового фрагмента TAMRA.

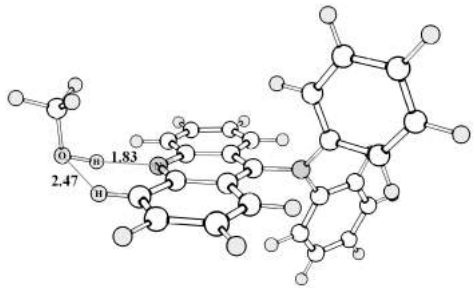
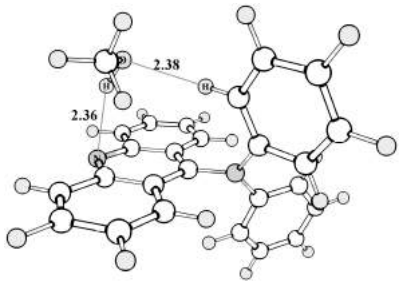
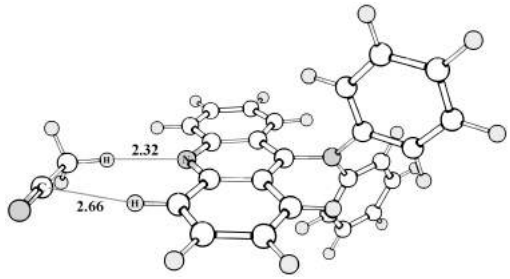
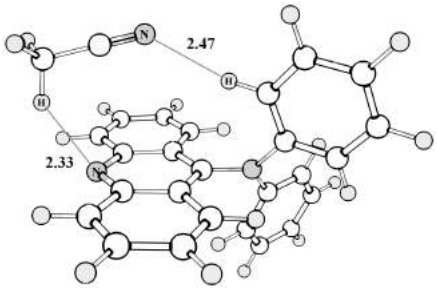
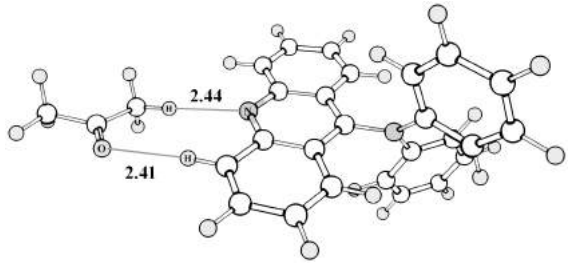
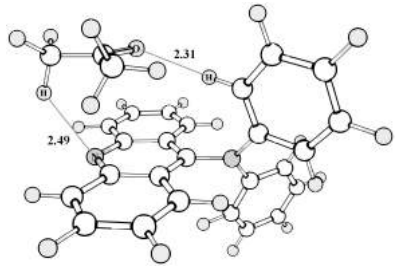
Их выбор был основан на том, что изменение угла между поляризационными осями двух фрагментов димера, как это показано в работе Каша [212], влияют на энергии возбуждения и диполи переходов.

3. Результаты

3.1. Расчет энергий образования комплексов флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина с молекулами аналитов методом теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки (DFT-D)

В результате оптимизации структур получены комплексы DPAA с молекулами аналитами. По аналогии с работой [4], где расчеты проводились методом DFT (PBE0) использовался метод DFT-D (B-97D) получены два типа структур: латеральная и стэкинговая. Для меры оценки структур использовались наименьшие расстояния между противоположно заряженными атомами красителя DPAA и молекулы аналита, далее называемые короткими контактами (см. **Таблицу 1**).

Таблица 1. Структуры комплексов DPAA с молекулами аналитами

	Латеральная структура	Стэкинговая структура
Метанол		
Ацетонитрил		
Ацетон		

Тетрагидрофуран

Бензол

Аммиак

Формальдегид

Ацетальдегид

В результате расчетов можно выделить характерные короткие контакты в латеральных структурах:

- между акридиновым атомом N и атомом H аналита (1.83–2.60) Å
- между электроотрицательным атомом X (X = O, N, C) аналита и атомом H акридинового фрагмента (2.28–2.74) Å

Для стэкинговых структуры короткие контакты следующие:

- между акридиновым атомом N и атомом H аналита (2.33–2.76) Å
- между электроотрицательным атомом X (X = O, N, C) аналита и атомом H фенильного кольца аминогруппы (2.24–2.66) Å.

Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие между противоположно заряженными атомами молекулы аналита и красителя. характеризуют координацию молекулы аналита к красителю.

Полученные в работе геометрии структур согласуются с приведенными в работе [4]. Качественно сохраняются структуры комплексов, при этом изменения коротких контактов не превышает 0.34 Å (кроме случая с бензолом). Учет дисперсионного взаимодействия методом DFT-D уменьшает значение величин коротких контактов между DPAA и молекулами аналитов, полученные методом DFT [4]. Наибольшее изменение коротких контактов наблюдалось в стэкинговой структуре комплекса DPAA с молекулой бензола. Влияние дисперсионной поправки привело к уменьшению короткого контакта на 0.24 Å между акридиновым атомом N и атомом H молекулы бензола, и на 0.49 Å между атомом C молекулы бензола и атомом H фенильного кольца аминогруппы. Таким образом, для данных молекул аналитов структуры комплексов DPAA (кроме бензола) могут быть качественно описаны без учета дисперсионной поправки.

Для набора латеральных структур наиболее короткие контакты получены для комплексов с метанолом (1.83 Å) и аммиаком (2.15 Å). Для варианта с метанолом малая величина короткого контакта связана с сильной водородной связью N...H–O. Для остальных случаев величины коротких контактов лежат в

диапазоне (2.2–2.7) Å. В случае стэкинговых структур комплекс с тетрагидрофураном имел наименьший короткий контакт (2.24 Å) между атомом O молекулы аналита и акрединового фрагмента.

Методом DFT-D были получен энергии образования комплексов DPAA с молекулами аналитов (см. **Таблицу 2***)*; вместе с ними представлены результаты без учета дисперсионной поправки из работы [4].

Таблица 2. Энергии образования *ΔE*, ккал/моль, латеральных и стэкинговых структур комплексов DPAA–аналит, рассчитанные методом DFT-D и DFT

	DFT-D (B-97D)			DFT (PBE0)		
Молекула аналит	$-\Delta E^{лат}$	$-\Delta E^{стэк}$	$\Delta E^{лат}-\Delta E^{стэк}$	$-\Delta E^{лат}$	$-\Delta E^{стэк}$	$\Delta E^{лат}-\Delta E^{стэк}$
Метанол	12.4	10.8	–1.6	10.5	5.8	–4.7
Ацетонитрил	6.2	8.5	2.3	4.7	5.0	0.3
Ацетон	5.5	11.0	5.5	4.4	5.1	0.7
Тетрагидрофуран	7.9	11.8	3.9	4.6	4.9	0.3
Бензол	4.3	9.3	5.0	2.9	3.1	0.2
Аммиак	6.9	7.9	1.0	6.0	4.6	–1.4
Формальдегид	5.7	7.2	1.5	4.9	3.8	–1.1
Ацетальдегид	5.6	8.6	3.0	4.5	4.1	–0.4

По данным **Таблицы 2** можно сделать вывод, что при переходе от метода без дисперсионной поправки DFT к DFT-D существенно изменяется стабильность обоих типов комплексов как латеральных, так и стэкинговых . Для латеральных структур наибольшее увеличение стабильности (на 3.3 ккал/моль) наблюдалось в случае комплекса DPAA–тетрагидрофуран. Для стэкинговых структур, где учет дисперсионной поправки предполагается изначально большим, так как молекула аналит взаимодействует с красителем всей своей плоскостью, наибольшее изменение в стабильности наблюдалось в случае комплекса DPAA–бензол (на 6.2 ккал/моль).

Недостаток учета дисперсионной поправки расчетах методом DFT приводил к тому, что энергии образования комплексов стэкинговых структур были сравнимы с латеральными или чуть выше (разность $\Delta E^{лат} - \Delta E^{стэк}$ лежит в пределах от –1.4 до 0.7 ккал/моль) за исключением комплекса метанола (–4.7 ккал/моль). С учетом межмолекулярных взаимодействий в методе DFT-D относительная стабильность стэкинговых комплексов существенно повысилась.

В итоге почти для всех случаев (кроме MeOH) стэкинговая структура стала значительно энергетически выгоднее, чем латеральная.

Исключение с MeOH можно объяснить присутствием сильной водородной связи в латеральной структуре (см. **Таблицу 1**).

В работе [4] спектры испускания соответствовали именно экспериментальным спектрам флуоресценции DPAA в соответствующих растворах, которые наблюдались именно для стэкинговых структур, но они не были энергетически выгодными или имели примерно одинаковый вклад если учитывать вес каждой из типов структур. Учет дисперсионной поправки в данном случае приводит к выбору “правильных структур” (согласующихся с экспериментом конформеров), для дальнейшего расчета вертикальных переходов и спектров поглощения или испускания, на стадии оптимизации и расчета энергий комплексов. Отсюда можно сделать вывод о важности учета дисперсионной поправки, особенно в пи-стекинговых и подобных им комплексах.

С учетом дисперсионной поправки увеличилась стабильность всех комплексов DPAA–аналит и заметно энергетически выгоднее стали стекинговые структуры (относительная стабильность в случае бензола увеличилась на 6.2 ккал/моль).

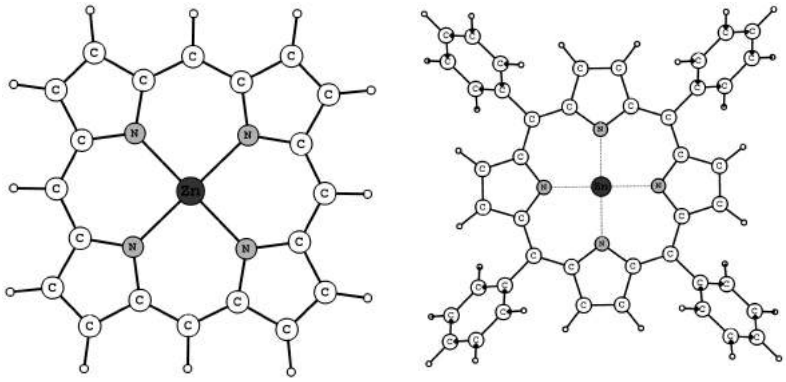
Единственно относительно более стабильной оказалась латеральная структура с молекулой метанола, что объяснялось сильной водородной связью.

Качественного изменение геометрий структур не произошло.

Именно учет дисперсионной поправки привел к соответствию экспериментальных и рассчитанных спектров, в связи с увеличением веса стекинговых структур.

3.2. Расчеты спектров свободных Zn(II)-тетрафенилпорфирина и Zn(II)-порфирина, а также образование ими комплексов с аминами

Получены структуры ZnP и ZnTPP, оптимизированные в основном состоянии (см. **Рисунок 18**). При замещении атомов водорода фенильными группами порфириновый фрагмент в ZnTPP сохраняет плоскую структуру, а его геометрия изменяется незначительно. Фенильные кольца в ZnTPP повернуты относительно плоскости порфиринового кольца на 69°.



а) б)

Рисунок 18. Структуры Zn(II)-порфирина (а) и Zn(II)-тетрафенилпорфирина (б) в основном состоянии.

Согласно работе [20] колебательная структура экспериментального спектра поглощения ZnP коррелирует со спектром свободного порфирина, но имеет другое соотношение интенсивностей полос. Такое изменение объясняется тем, что при образовании связи Zn-амин, атом металла выходит из плоскости полипиррольного кольца, что также наблюдается и при квантово-механическом моделировании. В следствие чего меняются положения энергетических уровней и спектральные свойства комплекса.

Приведены результаты расчетов электронных переходов, отвечающих пикам полос Сорэ и Q (0-1) в спектрах поглощения свободного ZnTPP (в вакууме, без учета растворителя) методом TDDFT/PBE0 (см. **Рисунок 19**).

Расчеты в приближении Тамма-Данкова (TDA, Tamm-Dancoff Approximation), реализуемого в пакете ORCA сравнимы с расчетами GAMESS-US. Вследствие чего далее обсуждаются результаты, полученные в программе GAMESS-US.

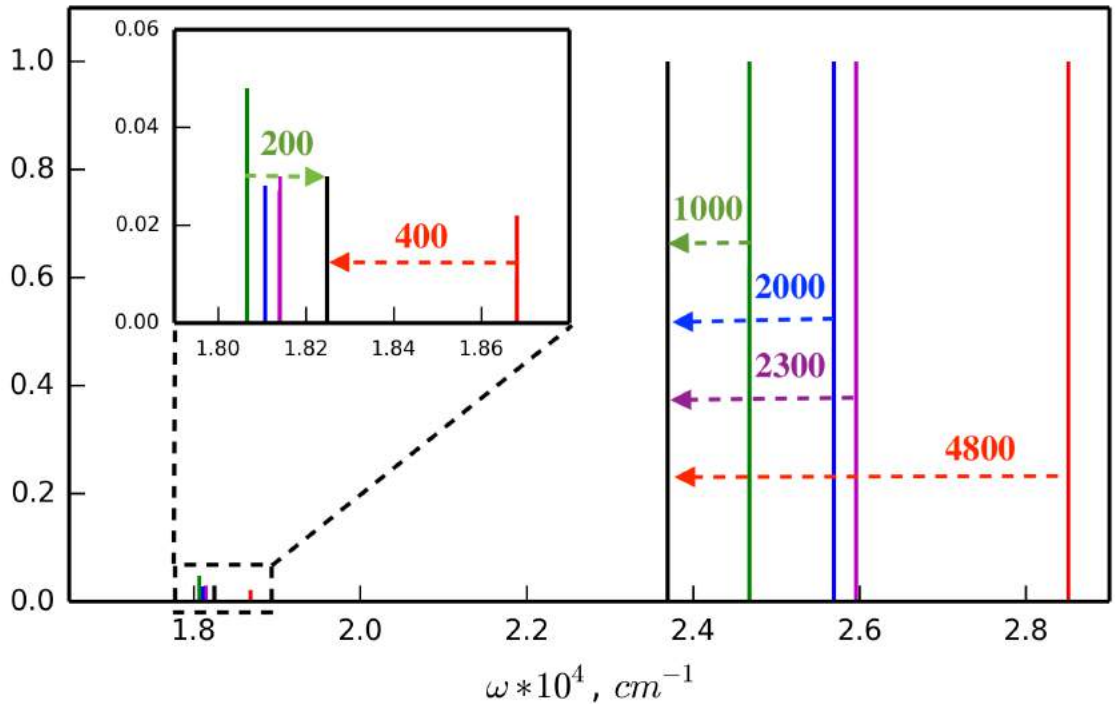


Рисунок 19. Расчет энергий переходов для спектров поглощения ZnTPP для полосы сорэ и Q (0-1) с функционалом PBE0: с учетом приближения TDA (красный) и без него (фиолетовый); с добавлением двух молекул растворителя дихлорметана (синий) и в континуальной модели SMD (зеленый). Эксперимент в дихлорметне [213] (черный).

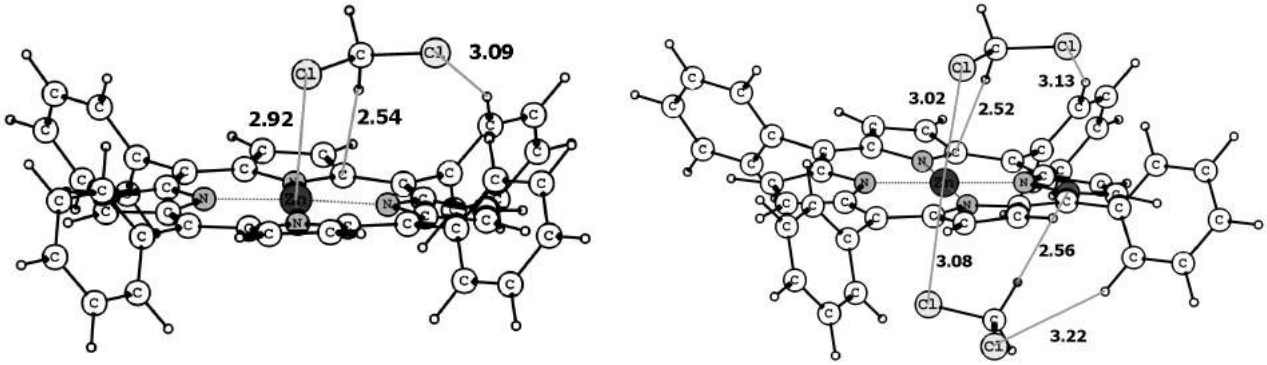
Значения энергий вертикальных переходов были сопоставлены с опубликованными ранее расчетными данными [214] и с полученными в неполярном растворителе (толуоле) экспериментальными спектрами поглощения [213]. При использовании в расчетах приближения TDA можно заметить значительное (на ~ 2500 см$^{-1}$ эВ по сравнению с расчетом без TDA и на 4800 см$^{-1}$ по сравнению с экспериментом) изменение положения максимума полосы Сорe в сторону меньших длин волн. Поэтому использование TDA неудовлетворительно для расчетов полосы Сорe спектра поглощения ZnTPP.

Для описания ферстеровского переноса энергии системы КТ-флуорофор крайне важно точное моделирование положения интенсивного пика Q полосы, так как тушение (разгорание) флуоресценции квантовой точки определяется

перекрыванием ее спектра испускания со спектром поглощения металлопорфирина. Можно заметить, что в длинноволновой области TDA дает значения положения максимумов спектра поглощения, согласующиеся с экспериментальными данными и не сильно отличающиеся от расчета без учета приближения.

Исследован учет влияния растворителя на спектры поглощения ZnTPP в континуальной модели растворителя SMD.

В работе рассмотрено применение континуальной модели SMD для ZnTPP без явного учета молекул растворителя и супрамолекулярная модель, представляющее явное добавление двух молекул дихлорэтана (см. **Рисунок 19**). Оптимизированны структуры комплексов ZnTPP с одной и с двумя молекулами растворителя (см. **Рисунок 20**). Короткие контакты для комплексов 1,2-дихлорэтана характеризуются связями Zn-Cl, Cl-H (фенильных колец порфирина) и H (молекулы растворителя)-C (порфирина).



а) б)

Рисунок 20. Структуры Zn(II)-тетрафенилпорфирина с одной (а) и двумя (б) молекулами 1,2-дихлорэтана с указанием длин коротких контактов (в Å).

Расчеты вертикальных переходов спектров поглощения с функционалом PBE0 свободного ZnTPP и его комплексов с молекулами растворителя в континуальной SMD модели показывают, что добавление молекул 1,2-дихлорэтана в роли аксиального лиганда в явном виде не вносят существенного изменения в расчет.

Для расчета Q полосы все три типа модели описания среды (SMD, супрамолекулярная, комбинированная) дают значение близкое к экспериментальному (ΔE < 200 см$^{-1}$). В данном случае учет влияния растворителя в рамках метода SMD не оказывает заметного влияния на расчет пиков полос поглощения в длинноволновой области.

Для расчетов положения пика полосы Соре учет среды привел к разным результатам для описанных выше моделей. Учет растворителя методом SMD дает меньшее отклонение от экспериментального спектра (ΔE = 1000 см$^{-1}$) по сравнению с супрамолекулярной моделью (ΔE = 2000 см$^{-1}$). Добавление молекул растворителя в явном виде (1,2-дихлорэтана) в модель SMD не приводит к изменению значений энергий переходов спектра поглощения. Исходя из рассчитанных спектров поглощения, можно сказать, что модель SMD является наиболее оптимальной для описания растворителя.

Согласно описанному выше, метод SMD с функционалами PBE0 и B3LYP был выбран для расчетов спектров поглощения ZnTPP и ZnP в растворах дихлорметана, бензола, толуола хлороформа. Для полосы Соре рассчитанные спектры поглощения ZnTPP в разных растворителях хорошо согласуются с экспериментами (максимальное отклонение от эксперимента для функционала B3LYP составило 800 см$^{-1}$, для PBE0 — 300 см$^{-1}$). Энергии перехода Q полосы, полученные в расчетах, хорошо согласуются с экспериментальными Q(0–1) (максимальное отклонение 250 см$^{-1}$ и 500 см$^{-1}$ для функционалов PBE0 и B3LYP, соответственно), при этом для пика Q(0–0) расчет дает большее отклонения от экспериментальных (900 см$^{-1}$и 650 см$^{-1}$для функционалов PBE0 и B3LYP).

В случае незамещенного ZnP расчеты спектров поглощения мало изменялись от типа растворителя: для полосы Соре максимальное отклонение составляло 2100 см$^{-1}$для функционала PBE0 и 1500 см$^{-1}$ для функционала B3LYP.

Для Q полосы расчеты энергии переходов, как и в случае с ZnTPP, хорошо согласуются с положением экспериментального пика Q(0–1) (максимальное отклонение 700 см$^{-1}$для функционала PBE0 и 400 см$^{-1}$ для функционала B3LYP), при этом для полосы Q(0–0) максимальное отклонение составляет 1700 см$^{-1}$ (PBE0) и 1450 см$^{-1}$ (B3LYP).

По полученным результатам можно сделать вывод, что функционалы PBE0 и B3LYP в сочетании с моделью SMD дают удовлетворительные результаты для спектров поглощения ZnTPP и ZnP.

Следующим этапом работы были расчеты спектров поглощения и энергий образования комплексов ZnTPP и ZnP с аминами. С учетом хорошего согласования с экспериментом, как и в случае свободного ZnTPP в растворе 1,2-дихлорэтана для описания аксиальных комплексов с аминами ZnP и ZnTPP была использована континуальная модель SMD с функционалом B3LYP

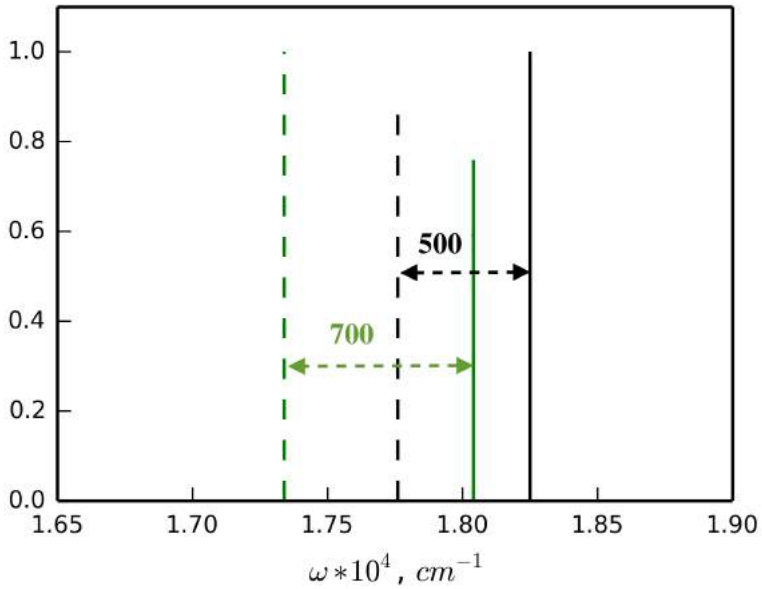
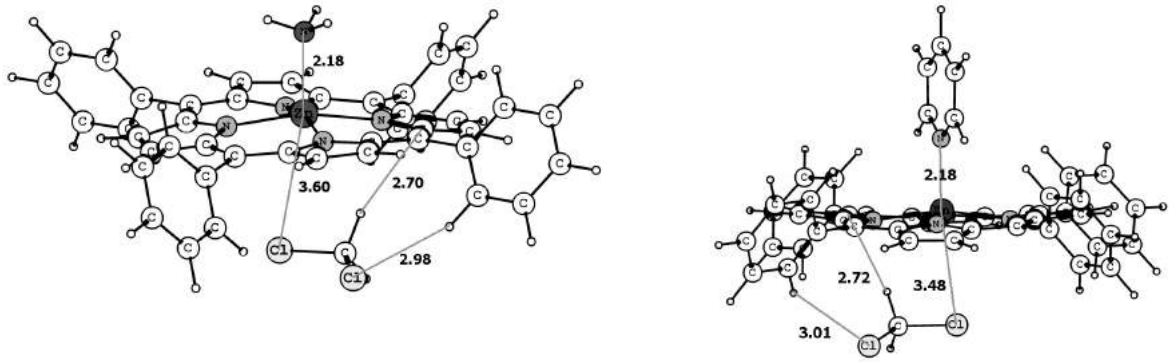


Рисунок 21. Расчет (зеленый) изменения положения Q(0-1) спектра поглощения ZnTPP (сплошная) при образование комплекса с пиридином (пунктирная). Соответствующие экспериментальные значения обозначены черным цветом.

Рассчитаны спектры поглощения комплексов ZnTPP с пиридином (см. **Рисунок 21**) и другими исследуемыми аминами (аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин). Они хорошо согласуются с экспериментом для

полосы Q(0–1), и подтверждают оптимальность выбора модели SMD с функционалом B3LYP. Положения пиков и их смещения при комплексообразовании очень слабо зависят от вида амина, поэтому изображено только изменение спектра в случае пиридина (для остальных аминов значение сдвига вертикальных переходов равны ±50 см$^{-1}$ от значения, соответствующего комплексу с пиридином).

Оптимизированные геометрии комплексов с аминами схожи между собой, в следствие чего представлены только структуры для комплексов ZnTPP с аммиаком и с пиридином (см. **Рисунок 22**).



а) б)

Рисунок 22. Структуры Zn(II)-тетрафенилпорфирина в основном состоянии с аммиаком (а) и пиридином (б) в присутствии молекулы растворителя, 1,2-дихлорэтана.

В **Таблице 3** представлены результаты расчетов энергий комплексообразования ZnTPP и ZnP с аминами в присутсвии растворителя (1,2-дихлорэтаном) без него и с учетом сольватации порфирина одной молекулой растворителя.

Согласно расчетам энергии образования комплексов ZnTPP с аминами в растворителе, энергия при добавлении молекулы амина или 1,2-дихлорэтана к комплексу ZnTPP с одной молекулой 1,2-дихлорэтана примерно равна сумме энергии образований комплекса ZnTPP с каждым из аксиальных лигандов в отдельности. Рассчитанные энергии образования комплексов коррелируют с экспериментальными константами связывания.

Таблица 3. Энергии образования ΔE_f (ккал/моль) комплексов ZnP и ZnTPP с аксиальными лигандами (AL)

AL	ZnP + AL	ZnTPP + AL	ZnP+ AL+ CH_2Cl_2	ZnTPP+ AL+ CH_2Cl_2
CH_2Cl_2	–7.7	–9.5	–15.4	–18.5
NH_3	–15.8	–15.6	–23.1	–24.7
C_5H_5N	–17.7	–18.1	–24.6	–26.6
CH_3NH_2	–18.8	–18.6	–26.0	–27.2
$(CH_3)_2NH$	–20.2	–20.2	–27.5	–29.2
$(CH_3)_3N$	–20.2	–20.5	–27.6	–30.3

Исследование взаимодействия ZnTPP с аминами, представленными аммиаком, метиламином, диметиламином, триметиламином, и пиридином показало достаточную устойчивость образованных комплексов. Она меняется в довольно широком диапазоне, от минимальной, в случае комплекса с аммиаком, до максимальной — с диметиламином. Показано, что все комплексы с аминами имеют похожий спектр поглощения, отличающийся от спектра поглощения свободного порфирина. Таким образом, ZnTPP может быть применим, как флуорофор в оптических хемосенсорах, способных обнаруживать группы аминосодержащих аналитов.

Было представлено, что применение TDA (для расчетов в вакууме) приводит к сдвигу полосы Соре в коротковолновую область примерно на 2500 $см^{-1}$ по сравнению с расчетоми без учета приближения и существенно ухудшает согласие с экспериментом для этой полосы. Это показывает неприменимость TDA в случае порфириновых комплексов.

Для описания Q полосы спектра поглощения ZnTPP в растворах не было сильного различия в выборе моделей: SMD, супрамолекулярная или комбинированная. Все модели хорошо воспроизводили значения для Q полосы. Однако учет сольватации в модели SMD несколько улучшает согласие с экспериментом в случае описания положения полосы Соре.

Супрамолекулярная модель несколько улучшает согласие с экспериментом, по сравнению с расчетом в вакууме, но наилучший результат достигается с использованием модели SMD. При этом нет зависимости результата от включения в расчет в явном виде молекул растворителя, аксиально координированных к ZnTPP.

Использование подхода SMD также дало хорошее согласие с экспериментом для описания изменения положения пиков полос поглощения при исследовании образования комплексов ZnTPP с аминами.

. Главным результатом этой части работы, было нахождение наиболее оптимальной модели учета растворителя для описания положения вертикальных переходов и их сдвигов при образовании комплексов, что является очень важным в описании спектров поглощения и дальнейшего использования этих данных при моделировании систем типа КТ-флуорофор.

3.3. Расчеты формы полосы спектров поглощения гибких органических хромофоров на примере $DBMBF_2$ и его производных

Конформеры и свойства основного состояния

В результате исследований геометрий структур $DBMBF_2$ было выявлено, что *орто-* и *мета-* изомеры (далее обозначены ***o*** и ***m***, соответственно, для *пара-* изомеров будем использовать ***p***) могут иметь две принципиально разные ориентации по отношению к фенильному кольцу, что приводит к разному направлению и значениям дипольного момента. Обозначим их двумя типами:

— ***a***, где заместитель смотрит в направлении фрагмента BF_2.

— ***b,*** где заместитель указывает на CH группу дикетоната.

Алокси- и метокси- заместители могу достаточно свободно вращаться и находиться в конформации одного из двух типов.

Рисунок 23 показывает относительные энергии и вектора дипольных моментов исследуемых конформеров. Красители ***4o*** и ***3o*** более низкие по энергии для типа ***b***. Они стабилизируются водородной связью C–H…O. Для красителя ***2o*** более приемлемым является конформация типа ***a***, обоснованная минимизацией межатомного отталкивания. Для обоих типов конформеров красители ***4m***, ***3m***, и ***2m*** близки по энергии.

Для оценки конформационного перехода из типа ***a*** в тип ***b*** в структурах в ***4m*** и ***3m*** исследован ротационный барьер с помощью релаксационных сканов, сделанных по отношению к торсионному углу между фенильным кольцом и заместителем. Полученное значение в ~5 ккал/моль показывает, что система может свободно переходить из одного типа конформера в другой при комнатной температуре.

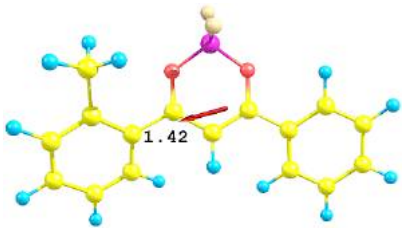
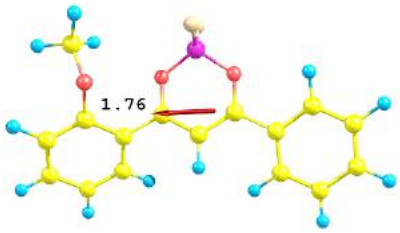
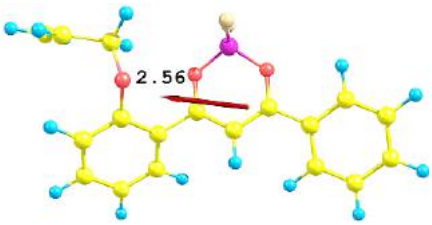
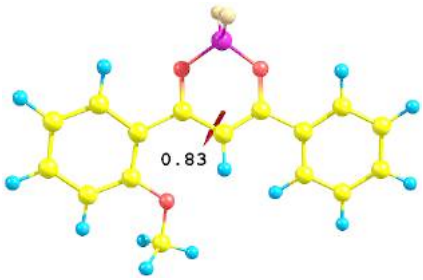
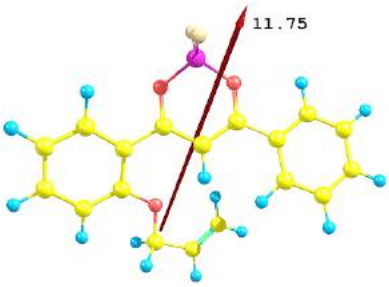
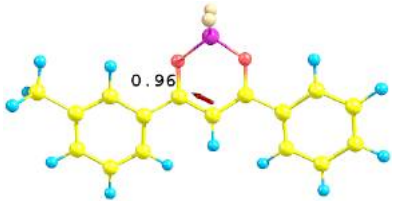
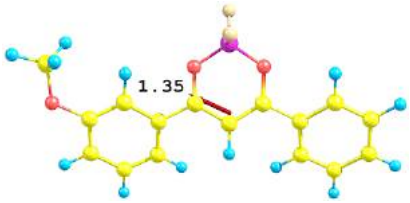
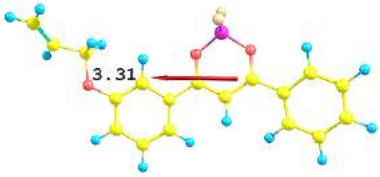
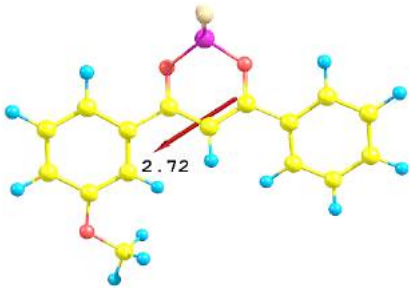
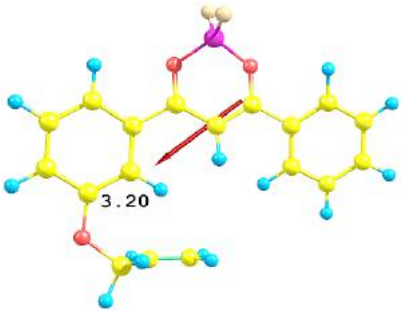
2	3	4
		
2o-a (0.00)	***3o-a*** (4.33)	***4o-a*** (5.50)
		
2o-b (1.16)	***3o-b*** (0.00)	***4o-b*** (0.00)
		
2m-a (0.00)	***3m-a*** (0.00)	***4m-a*** (0.93)
		
2m-b (0.06)	***3m-b*** (0.43)	***4m-b*** (0.00)

Рисунок 23. Дипольные моменты (ккал/моль) $DBMBF_2$ и его производных и относительные энергии в растворителе по отношению к самому устойчивому конформеру.

Электронные переходы.

Энергии вертикальных переходов рассчитанных функционалом CAM-B3LYP переоценены на ~3000 см$^{-1}$, при этом силы осцилляторов и относительные позиции пиков (см. **Таблицу 4**) хорошо согласуются с расчетами, полученными с функционалом PBE0 в базисе SVP.

Таблица 4. Энергии вертикальных переходов и силы осцилляторов производных $DBMBF_2$, рассчитаные с функциноналом CAM-B3LYP/6-311G(d,p).

Тип замещения	Энергия прехода см$^{-1}$		Разность энергий, см$^{-1}$	Сила осциллятора	
	1ый	2ой		1ый	2ой
2o-a	31357	35994	4637	0.93	0.02
2o-b	31413	36010	4597	0.90	0.07
2m-a	30945	35760	4815	0.99	0.08
2m-b	31042	35470	4428	1.00	0.02
2p	30478	37180	6702	1.09	0.03
3o-a	32026	35647	3621	0.90	0.03
3o-b	29332	33857	4524	0.73	0.34
3m-a	29873	33149	3274	0.67	0.40
3m-b	30421	32663	2242	0.79	0.20
3p	29534	37470	7936	1.19	0.07
4o-a	32026	36107	4081	0.93	0.03
4o-b	29100	33931	4831	0.68	0.31
4m-a	29865	33204	3339	0.70	0.40
4m-b	30366	32221	2016	0.83	0.11
4p	29526	37478	7952	1.25	0.07

Аналогичные расчеты были представлены с функционалом B3LYP. Энергии вертикальных переходов хорошо согласуются с экпериментом, но силы осцилляторов для *орто-* и *мета-* изомеров воспроизводятся неправильно (см. **Таблицу 5**). В связи с этим было решено использовать в расчетах функционал CAM-B3LYP.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные данные (B3LYP/6-311G(d,p)) по спектрам поглощения окси-аллил замещенного $DBMBF_2$

Эксперимент в ТГФ[215]			Расчет (B3LYP)	
	λ, нм	E, см$^{-1}$	E, см$^{-1}$	f_{osc}
орто-	394	25400	25136	0.35
	380	26300		
	343	29200	29276	0.56
мета-	385	26000	24598	0.23
	370	27000		
	349	28700	28873	0.79
пара-	397	25200	26050	1.11
	384	26100		

Расчеты показали, что существует два энергетически низко лежащих электронных перехода с силой осциллятора больше 0.3 в диапазоне до 40000 см$^{-1}$ для структур ***4o-b*** и ***3o-b*** и для обоих конформеров ***4m*** и ***3m***. По сравнению с экспериментальными данными по ***4o*** и ***3o*** в структурах ***4o-a*** и ***3o-a*** в расчетах второй переход не наблюдается. Таким образом можно предположить, что конформеры типа ***a*** структур ***4o*** и ***3o*** не дают вклада в спектры поглощения или его можно считать незначительным. Это факт согласуется с относительными энергиями структур типа ***a***, большими по отношению к энергиям структур типа ***b***, что делает термодинамически невозможным существования первых.

Структуры с пара-замещением ***4p*** и ***3p*** имеют только один ярко-выраженный переход в изучаемой области. Молекулы ***2o***, ***2m***, и ***2p*** также имеют один видимый пик. Таким образом можно предполагать, что кислородо-содержащие заместители являются причиной возникновения второго пика в орто- и мета-изомерах.

Для изучения природы появления интенсивного второго пика рассмотрим орбитали структур ***4o-a***, ***4m-a***, ***4m-b***, и ***4p***, участвующие в перераспределении электронной плотности для первых двух переходов (см. **Рисунок 24**).

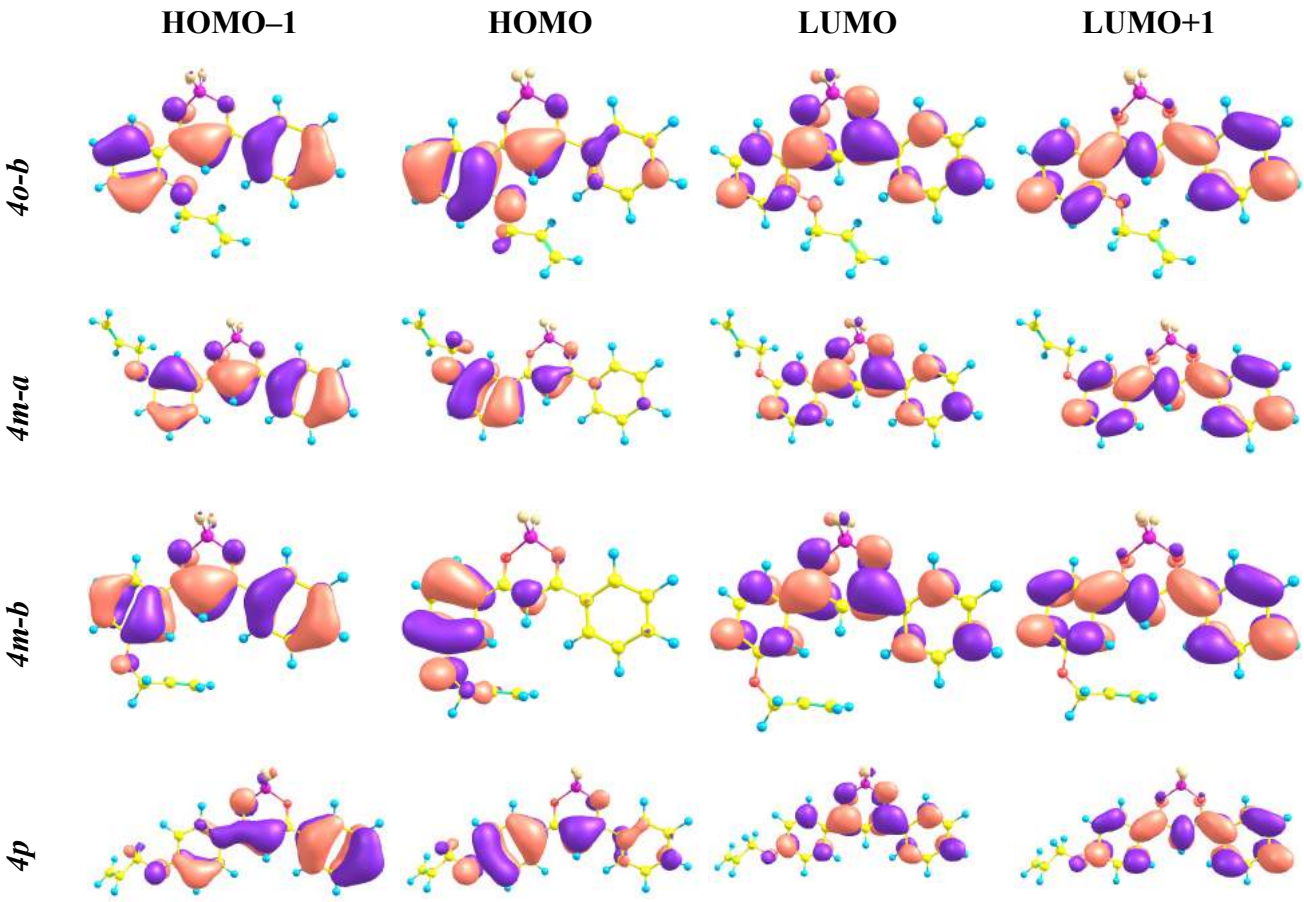


Рисунок 24. Орбитали (HOMO–1, HOMO, LUMO, и LUMO+1) окси-аллильного изомера $DBMBF_2$.

Первый переход соответствует переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (LUMO), где HOMO локализована на замещенном фенильном кольце, а LUMO делокализована по всей π системе. Второй переход описывается как HOMO–1

→ LUMO, где HOMO–1 делокализованна. Для метил-замещенных (***2***) красителей и незамещенного (***1***), где наблюдается только один ярко-выраженный переход, перераспределение электронной плотности происходит как HOMO → LUMO, где обе HOMO и LUMO делокализованны.

Разность энергий между двумя нижними электронными переходами в структурах ***4o-b*** и ***3o-b*** (4500 см$^{-1}$ и 4800 см$^{-1}$, соответсвенно) согласуется с разностью энергий в 3700 см$^{-1}$ в эксперименте первого вибронного пика (25400 см$^{-1}$) и дополнительного пика на 29100 см$^{-1}$. Рассчитанные силы осцилляторов для этих структур кореллируют с экспериментальными интенсивностями. Спектр ***2o-a*** имеет только один пик на 31357 см$^{-1}$, и как было упомяноto выше, не имеет других пиков с силой осциллятора превышающих значение 0.1.

Геометрии обоих типов для структур ***4m***, ***3m*** отличаются только на 1 ккал/моль, что определяет возможность одновременного присутствия двух коформеров в равновесном состоянии, поэтому суммарный спектр должен быть получен сложением отдельных спектров каждого конформера с соответствующими статистическими весами (согласно уравнениям **117** и **118**).

Используя только экспериментальные данные мы не можем выделить две полосы поглощения у структур ***4m*** и ***3m***. Расчёт двух низколежащих по энергии переходов дал разницу между пиками в 3200 см$^{-1}$ и 3300 см$^{-1}$ для структур ***3m-a*** и ***4m-a***, соответственно, 2200 см$^{-1}$ и 2000 см$^{-1}$ для ***3m-b*** и ***4m-b***.

Расчет для структуры ***2m*** дал только один ярко выраженный переход в УФ-видимой области. Исходя из этого можно сделать вывод, что второй электронный пик вызван присутствием окси-аллильного заместителя в орто- и мета- позициях фенильного кольца.

Пара-замещенный изомер $DBMBF_2$ не имеет конформеров и для него не наблюдается второй переход. Первый переход структуры ***2p*** гипсохромно сдвинут в сторону по отношению ***3p*** и ***4p*** (см. **Таблицу 7**), что согласуется с экспериментальными данными.

Механизм уширения формы полосы: “мягкие” и “жесткие” моды.

Для обобщенного описания спектра поглощения хромофора мы начнем с рассмотрения вибронной структуры индивидуального пика электронного перехода, форма которого описывается уравнением

$$G_{ab}(\mathrm{t}) = e^{(i\Omega_0 t)+\sum_j S_j\left[(2\bar{n}_j+1)(1-\cos\omega_j t)+i\sin\omega_j t\right]} \quad (111).$$

Для описания природы рассчитанной вибронной структуры будем использовать простое описание механизма уширения, предложенное в работе М.Д. Франк-Каменецкого и А. В. Лукашина [216]. Этот механизм основан на разбиении всех колебаний хромофора (и при возможности его окружения) на две группы: “жесткие” (высоко-частотные) и “мягкие” (низкочастотные). Вклад этих групп в образование формы полосы качественно отличается. Жесткие колебания в основном отвечают за структурные характеристики вибронного спектра, в то время как мягкие моды влияют на уширение полос, делая их более размытыми. Этот механизм уширения использовался для теоретического описания форм полос оптических спектров большого класса хромофоров, в работах [216, 217 , 218 , 219], с одновременным использованием некоторых других известных механизмов однородного и неоднородного уширения [220,221,222].

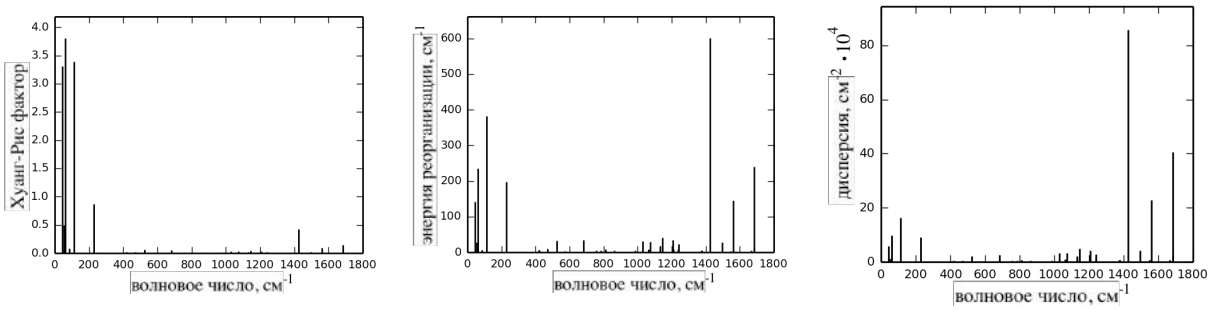
Для того, чтобы выбрать колебания, которые дают наибольший вклад в форму полосы, рассмотрим распределение рассчитанных отдельных факторов Хуанга-Рис S_j (уравнение (109)) и соответствующих помодовых вкладов в энергию реорганизации (уравнение 110) и дисперсию полосы.

$$\sigma^2 = \sum_j S_j \omega_j^2 cth\frac{\omega_j}{2kT} \quad (132)$$

Следует отметить, что параметр дисперсии может соотноситься с полной шириной на полу максимуме через соотношение

$$\Gamma = 2\sqrt{2ln2}\cdot\sigma. \quad (133)$$

Начнем анализ с мод с простейшего незамещенного красителя ***1***, который имеет только одну конформацию и один ярко-выраженный переход.



а) б) в)

Рисунок 25. Помодовое распределение ХР факторов S_j (а) частичные вклады в энергию реорганизации, уравнение (110) (б) и в дисперсию, уравнение (132) (в) полосы поглощения структуры *1*.

Рисунок 25 показывает ХР факторы полосы спектра поглощения назамещенного красителя ***1***, помодовые вклады в энергию реорганизации и дисперсию полосы. Графики показывают возрастающую роль высокочастотных (жестких) мод в энергию реорганизации и, особенно, в дисперсию полосы (см. **Рисунок 25 (б,в)**), имеющие квадратичную зависимость от частоты колебаний, хотя их ХР факторы сильно меньше, чем для некоторых мягких мод (см. **Рисунок 25 (а)**). Согласно механизму жестких-мягких мод, мягкие моды могут выбраны в интервале частот меньшем 250 см$^{-1}$ (граница может варьироваться, в зависимости от хромофора) и имеющих большие значения ХР факторов, а важнейшими жесткими высокочастотными модами будут являться те, что дают наибольший вклад в энергию реорганизации и дисперсию полосы.

Наибольшие ХР факторы 3.31, 3.80, и 3.39 для соответствующих мягких мод с частотами 43 см$^{-1}$, 61 см$^{-1}$, и 112 см$^{-1}$. Жесткие моды с максимальным влиянием на факторы Франка-Кондона отвечают частотам 1423 см$^{-1}$, 1560 см$^{-1}$, и 1684 см$^{-1}$ с ХР факторами 0.42, 0.09, и 0.14.

Производящую функцию (111) можно представить, как состоящую из индивидуальных частот для каждой нормальной моды и множителя, отвечающего бесфононному переходу. Все, кроме последнего множителя, можно сгруппировать в два, отвечающих мягким и жестким колебаниям:

$$G_{ab}(\mathrm{t}) = e^{(i\Omega_0 t)} G_{hard}(\mathrm{t}) G_{soft}(\mathrm{t}) \qquad (134)$$

Согласно свойствам Фурье преобразования, соответствующий спектр отвечающий, производящей функции является сверткой от отдельных спектров мягких и жестких колебаний, дополнительно сдвинутый на величину бесфононного перехода.

$$I(\omega) = I_{hard} I_{soft}(\omega - \Omega_0) = \int I_{hard}(\omega') I_{soft}(\omega - \Omega_0 - \omega')\, d\omega' \qquad (135)$$

Построен спектр структуры 1 (см. **Рисунок 26**). Вместе с этим изображены отдельные вклады от жестких и мягких мод. Спектр мягких мод изображен только для 0-0 перехода, для наглядного обозначения вклада в уширение полосы (в полной модели на каждый из пиков полученных от вклада жестких мод (зеленые пики) должно быть наложено уширение согласно вкладу мягких мод (синяя линия) и в итоге просуммировано (черная)).

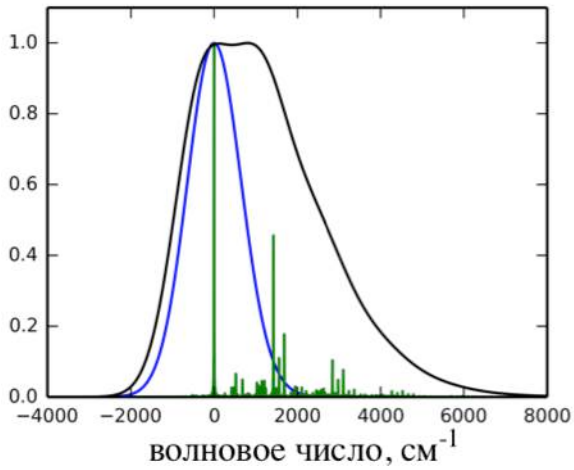


Рисунок 26. Рассчитанный спектр поглощения структуры 1, $I(\omega)$ (черный) и его разбиение на мягкую I_{soft} (blue) и жесткую I_{hard} (green) компоненты согласно уравнению (135). Для удобства теоретического исследования начало отсчета совпадает с 0-0 переходом.

Как можно наблюдать в структуре ***1*** (см. **Рисунок 26**) рассчитанный спектр от только жестких мод представляет собой серии дискретных “линий”, в то время как спектр от мягких мод размыт и не имеет структуры. Поэтому интеграл по ω' можно свести к сумме по всем “линиям” I_{hard}:

$$I(\omega) = I_{hard} I_{soft}(\omega - \Omega_0) = \sum_{\omega'} I_{hard}(\omega') I_{soft}(\omega - \Omega_0 - \omega') \qquad (136)$$

с положением “линий” заданных как

$$\omega' = \sum_{j \in hard} \omega' \Delta N_j, \qquad (137)$$

где ΔN_j изменение в числе заселенности j-ой моды. Уравнение $G_{ab}(\mathrm{t}) = e^{(i\Omega_0 t)} G_{hard}(\mathrm{t}) G_{soft}(\mathrm{t})$ (134) точно указывает, что каждая линия, соотвествующая жесткой моде уширяется распределением, заложенным в I_{soft}. Итоговая полоса $I(\omega)$ (см. **Рисунок 26**), представляется как суперпозиция Франк-Кондоновских прогрессий самых активных жестких мод (1423 см$^{-1}$, 1560 см$^{-1}$, 1684 см$^{-1}$, см. **Рисунок 27**). Сдвиги атомов структуры ***1*** соответствующие этим жестким модам — это характерные внутриплоскостные колебания фенильных колец алкодикетонатного хромофора. С другой стороны, сдвиги атомов, при колебаниях, соответствующим мягким модам, имеют другой характер. Они выражены движением фенильных колец из плоскости хромофора (см. **Рисунок 28**). Такая тенденция (влияния вдольплоскостных колебаний на структуру и внеплоскостных — на уширение полосы) согласуется с наблюдениями, проведенными в работе [218].

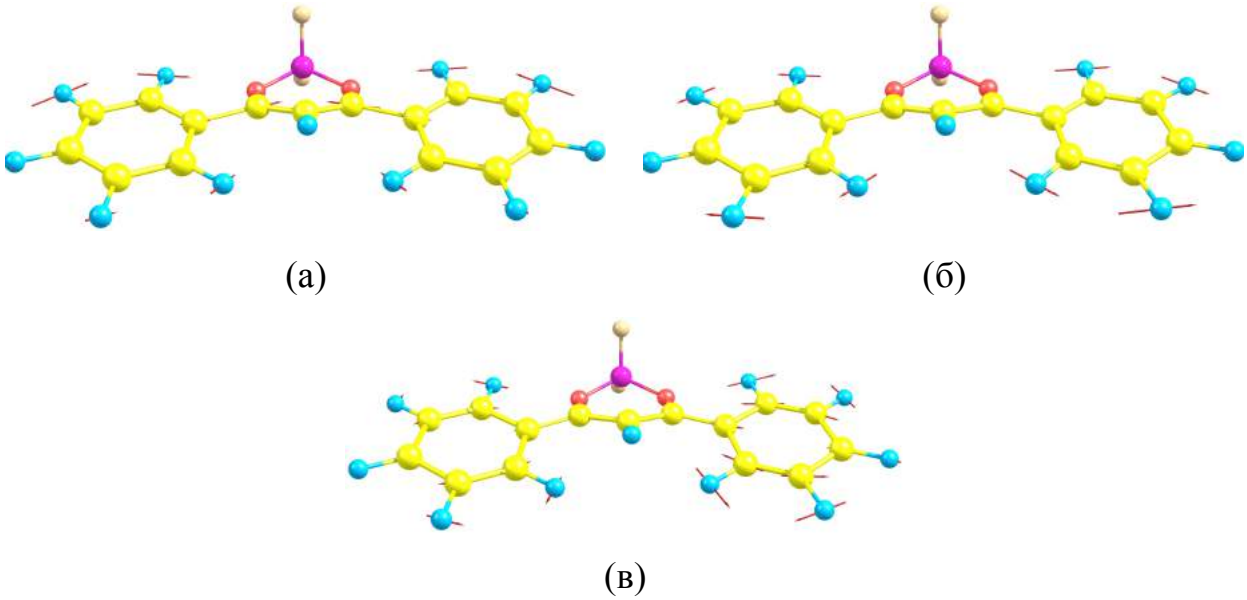
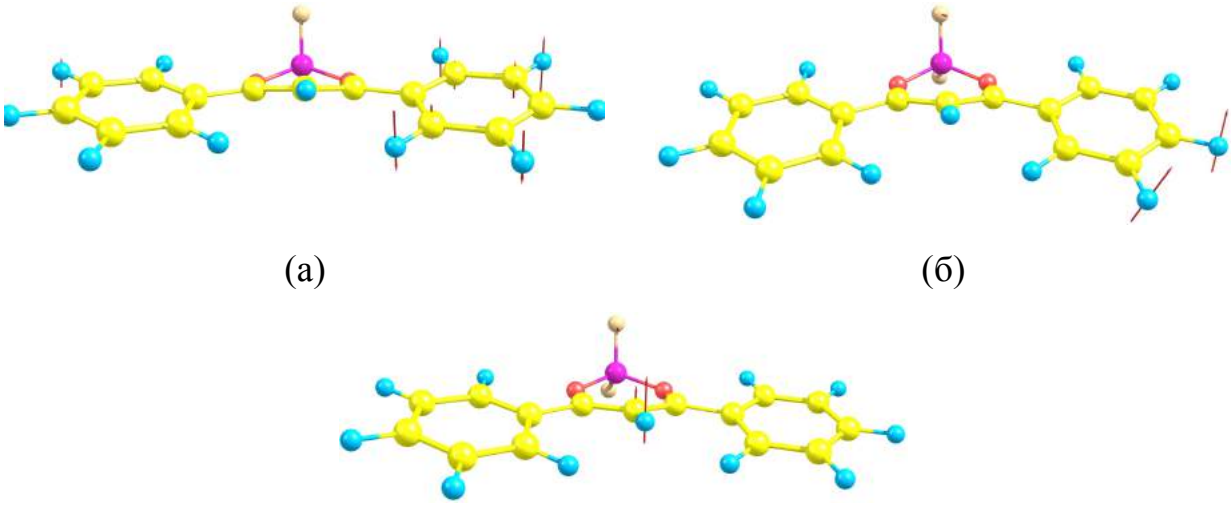


Рисунок 27. Сдвиги атомов структуры *1* соответствующие “жестким” модам на 1423 см$^{-1}$ (а), 1560 см$^{-1}$ (б), и 1684 см$^{-1}$ (в).

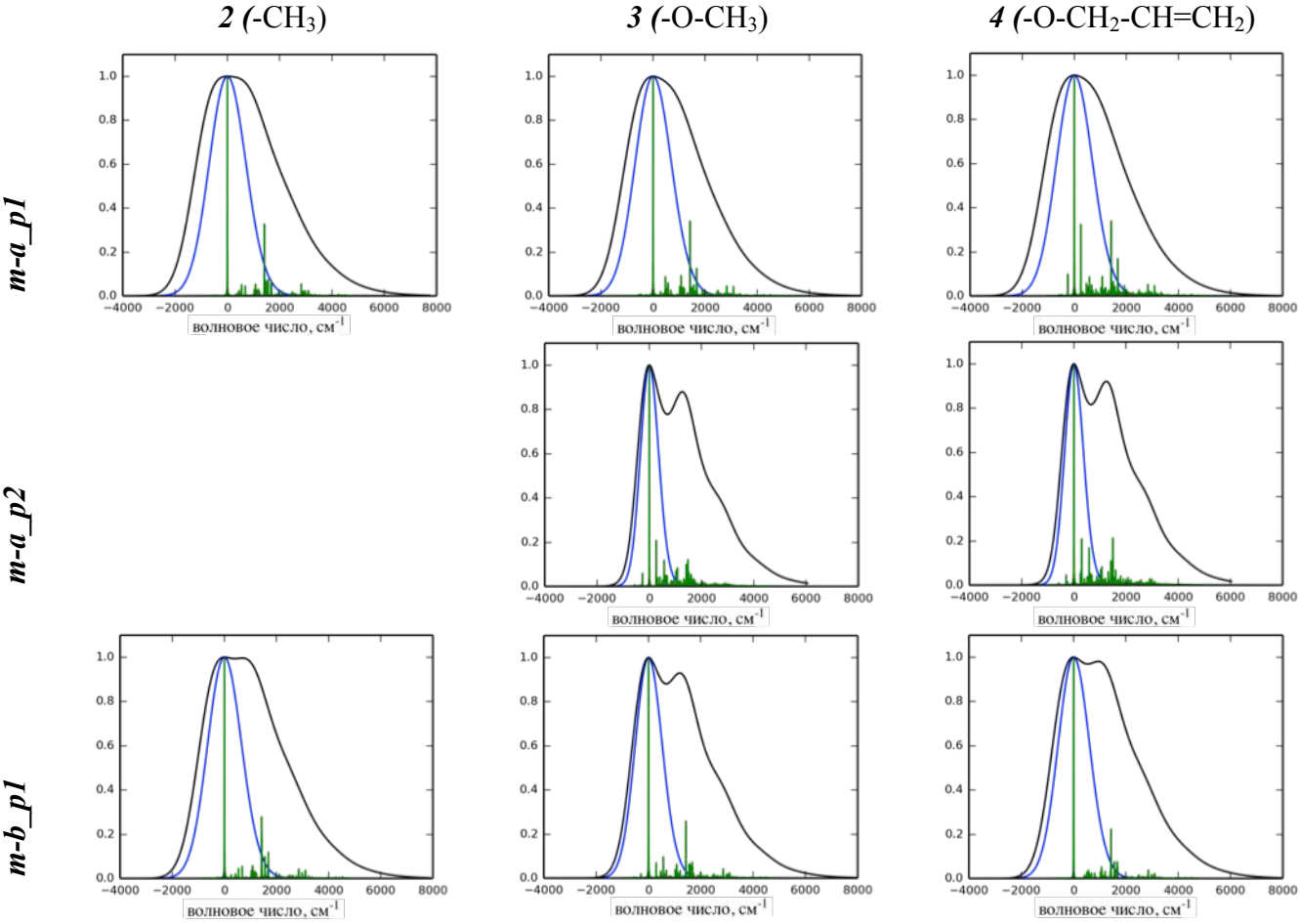


(а) (б)

(в)

Рисунок 28. Сдвиги атомов структуры *1* соответствующие “мягким” 43 см$^{-1}$ (а), 61 см$^{-1}$ (б), and 112 см$^{-1}$ (в).

Используя такой же подход были рассчитаны и проанализированы полосы поглощения других производных $DBMBF_2$ (см. Рисунок 29)



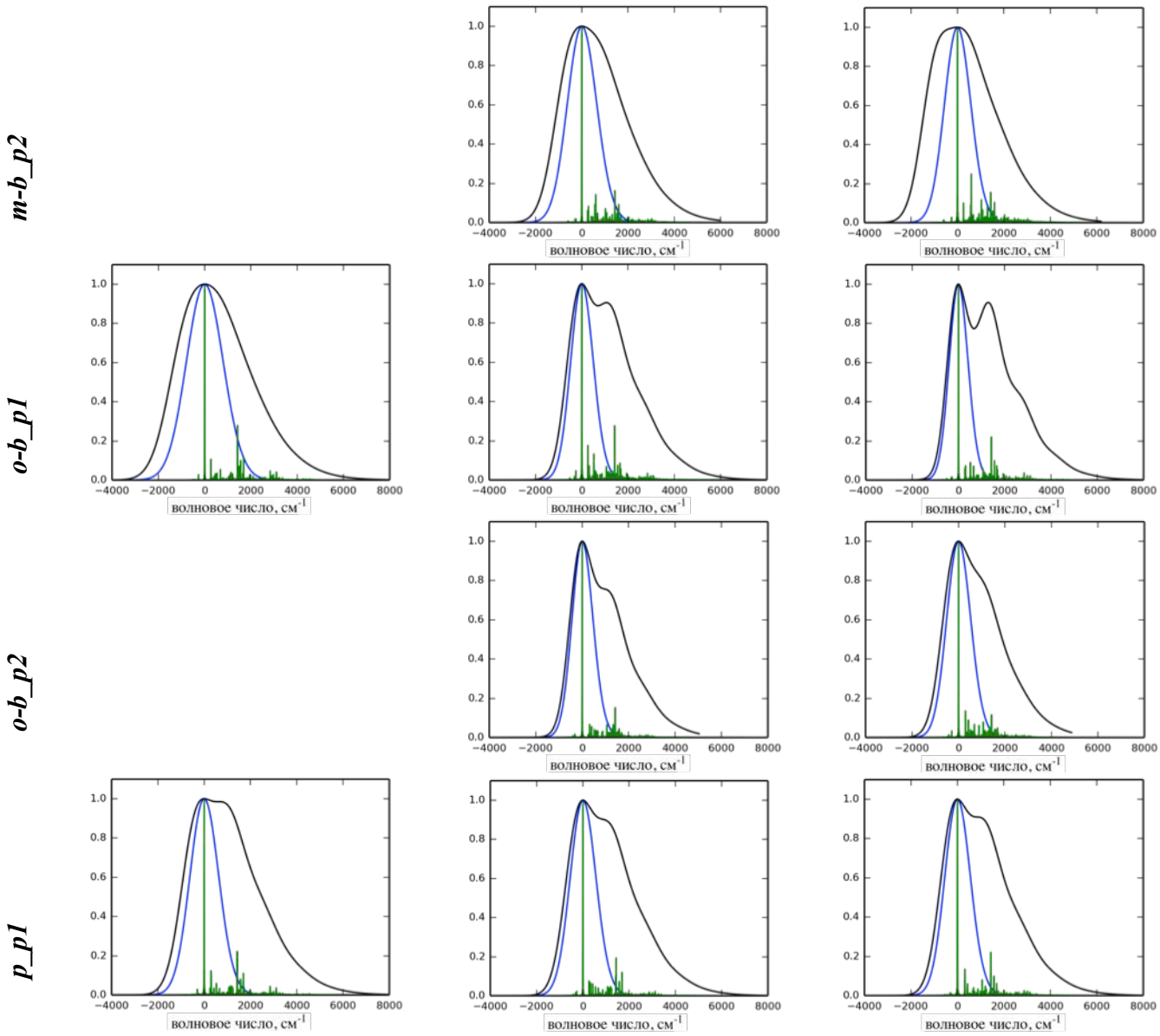


Рисунок 29. Рассчитанные спектры поглощения производных $DBMBF_2$, $I(\omega)$ (черный) и их разбиение на мягкую I_{soft} (blue) и жесткую I_{hard} (green) компоненты согласно уравнению (135). Для удобства теоретического исследования начало отсчета совпадает с 0-0 переходом.

Почти для всех структур, главными колебаниями, дающими вибронную структуру спектра, оставались теже самые, что и для структуры незамещенного хромофора ***1***. Это можно увидеть только благодаря анализу “мягких” и “жестких”, позволяющих разбить итоговую (иногда бесструктурную, как например в случае ***m-a_p1***, см. Рисунок 29) полосу на структуробоазующую и уширяющую части. При добавлении заместителей происходило смещение частот, отвечающих этим колебаниям, в сторону меньших значений или

расщепление на несколько близлежащих мод, вызванное возникновением асимметрии системы. Граница, определяющая разделение на мягкий и жесткие моды, оставалась в диапазоне ~250–260 см$^{-1}$ для всех случаев.

Обсудим разрешенность спектра в рамках предложенной модели. Естественно ожидать размытие спектра при увеличении полной ширины на полумаксимуме спектра мягких мод

$$\sigma_{soft}^2 = \sum_{j\in soft} S_j \omega_j^2 cth \frac{\omega_j}{2kT} \quad (138)$$

$$\Gamma_{soft} = 2\sqrt{2ln2} \cdot \sigma_{soft} \quad (139)$$

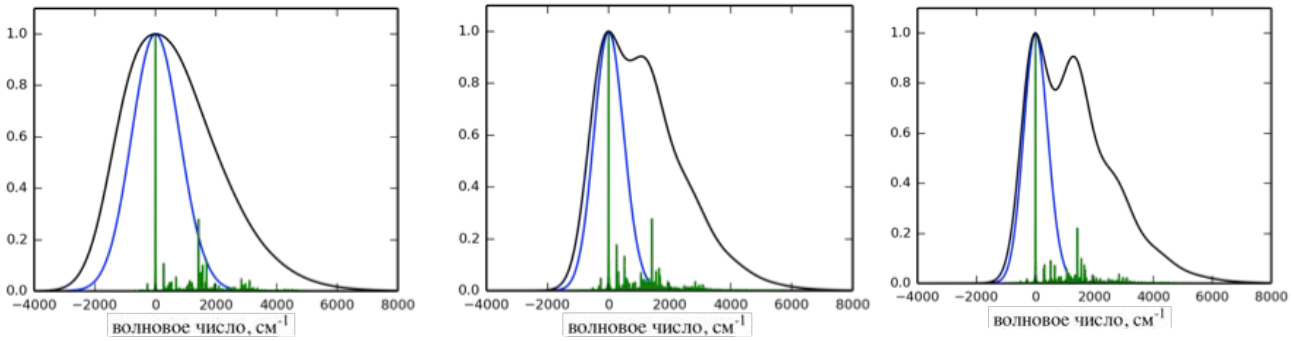
до некоторого значения, превышающего среднюю характеристическую частоту жестких мод, которую можно определить как

$$\langle \omega_{hard} \rangle = \sum_{j\in hard} S_j \omega_j^2 / \sum_{j\in hard} S_j \omega_j \quad (140)$$

и далее ввести безразмерный параметр, качественно определяющий разрешенность спектра

$$\gamma = \Gamma_{soft} / \langle \omega_{hard} \rangle \quad (141)$$

Исследование полос поглощения производных $DBMBF_2$ по параметру разрешенности спектра (см. **Таблицу 6**) показали, что оцененные значения γ коррелируют с тенденцией размытия спектров: вибронная структура становиться более ярко выраженной при уменьшении параметра γ.



а) γ=1.42 б) γ=0.92 в) γ=0.75

Рисунок 30. Спектры поглощения *2о-b* (а), *3о-b* (б), *4о-b* (в) I(ω) (черный) и их разбиение на мягкую I_{soft} (синий) и жесткую I_{hard} (зеленый) компоненты и параметром разрешенности спектра γ.

Для примера разных степеней разрешенности спектров, приведем формы полос поглощения для первого перехода структур ***4o-b***, ***3o-b***, ***2o-b*** (см. **Рисунок 30**).

Таблица 6. Средняя характеристическая частота жестких мод $\langle\omega_{hard}\rangle$, полная ширина на полумаксимуме Γ_{soft} , и безразмерный параметр γ , характеризуюющий разрешенность спектра, для производных $DBMBF_2$

Производные	$\langle\omega_{hard}\rangle$, см$^{-1}$	Γ_{soft} см$^{-1}$	$\gamma = \Gamma_{soft}/\langle\omega_{hard}\rangle$
3m-a_p2[*]	1203	821	0.68
4m-a_p2	1203	848	0.70
4o-b_p1	1278	962	0.75
3o-b_p2	1211	1065	0.88
3m-b_p1	1334	1214	0.91
3o-b_p1	1249	1148	0.92
4p_p1	1300	1293	0.99
3p_p1	1295	1310	1.01
4o-b_p2	1183	1217	1.03
4m-b _p1	1362	1417	1.04
2p_p1	1332	1472	1.10
4m-b_p2	1206	1341	1.11
1	1370	1524	1.11
2m-b_p1	1381	1538	1.11
2m-a_p1	1376	1648	1.20
3m-a_p1	1317	1638	1.24
3m-b_p2	1204	1500	1.25
4m-a_p1	1281	1634	1.28
2o-b_p1	1278	1817	1.42

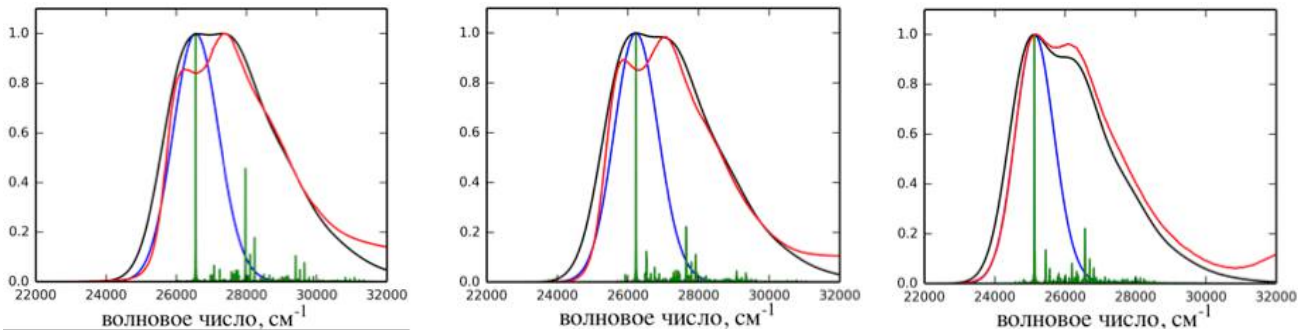
[*] p1 — первый пик ; p2 — второй пик

Можно предположить, что ширина мягкомодового спектра уменьшается из-за контакта C-H... O между кислородом заместителя (***3o-b***, ***4o-b***). В случае ***3o-b*** еще и из-за стерического эффекта заместителя, который «блокирует» колебание вдоль одной из «основных» мод, присутствующих в незамещенном красителе ***1***.

Сравнение рассчитанных с экспериментальными спектрами поглощения.

Случай одного электронного перехода и одного стабильного конформера хромофора.

Сравним рассчитанные спектры поглощения с экспериментальными данными для структур, где наблюдался только один низколежащий конформер, обладающий одним интенсивным электронным переходом с разрешенной вибронной структурой. Для этого случая изображены спектры структур ***1***, ***2p***, ***4p*** (см. **Рисунок 31**). Для удобства сравнения вибронной структуры спектры сдвинуты в сторону меньших энергий на 3270 см$^{-1}$, 3330 см$^{-1}$, 3350 см$^{-1}$ для соответствующих структур. Можно заметить, что рассчитанные спектры совпадают по ширине и по форме с экспериментальными. В терминах подхода с введением параметра γ наблюдаемая вибронная структура соответствует случаю γ ~ 1 (к сожалению, отсутствует большая статистика экспериментальных данных по производным $DBMBF_2$, которая бы соответствовала различным значениям γ). Хотя рассчитанные спектры для ***1***, ***2p***, ***4p*** не воспроизводят количественно относительные интенсивности вибронных пиков, они следуют тенденции в изменении экспериментального спектра с добавлением заместителей. **Рисунок 31** четко показывает, что вторая группа линий соответствует второму вибронному пику. Отсюда можно сделать вывод, что чем больше вклад от жестких мод, тем интенсивнее второй вибронный пик по отношению к первому.



(а) γ=1.11 (б) γ=1.11 (в) γ=0.99

Рисунок 31. Экспериментальный (красный) и рассчитанный спектр поглощения структур *1* (а), *2p* (б), *4p* (в) $I(\omega)$ (черный) и их разбиение на мягкую I_{soft} (синий) и жесткую I_{hard} (зеленый) компоненты и параметром разрешенности спектра γ. Рассчитанный спектр сдвинут соответственно на 3270 см$^{-1}$, 3330 см$^{-1}$, и 3350 см$^{-1}$ для согласованности с экспериментальным.

Перекрывание полос поглощения от двух электронных переходов отдельного конформера

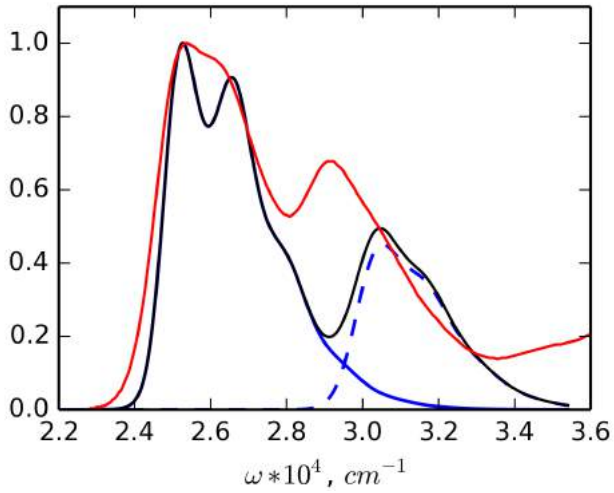


Рисунок 32. Экспериментальный (красный) и рассчитанный (черный) спектры поглощения структур 4o-b (синяя линия соотвествует 1^{ому} пику 4o-b, а синяя пунктирная линия — 2^{ому}) Рассчитанный спектр сдвинут на 2540 см$^{-1}$для согласованности с экспериментальным.

Экспериментальный спектр структуры ***4o*** имеет два пика, разделенные примерно на ~3800 см$^{-1}$ и соответствующие разным электронным переходам. Расчет для ***4o*** дает разность в ~4800 см$^{-1}$. В добавление к этому был найден только один низколежащий по энергии конформер ***4o*** (***4o-b***). В результате чего суммарный спектр представляет собой сумму двух индивидуальных полос поглощения, каждая из которых обладает своей вибронной структурой. Были построены для сравнения расчетный и экспериментальный спектр ***4o-b*** (см. **Рисунок 32**). Спектры для ***4o-b*** и ***3o-b*** оказались похожими, что позволяет использовать ***3o-b,*** как упрощенную модель для ***3o-b***.

Перекрывание двух электронных переходов одновременно с учетом двух устойчивых и близколежащих по энергии конформеров.

Как результат учета всех принятных во внимание факторов, влияющих на форму полосы, (вибронная структура, наличие нескольких перекрывающихся полос от электронных переходов, наличие конформеров) мы рассмотрели спектр с самой сложной по составу структурой хромофора ***4m***, у которого

присутствуют два низколежащих устойчивых конформера с различием в энергии основного состояния составляющей 1 ккал/моль. Для обоих конформеров присутствуют два электронных перехода, каждый из которых обладает своей вибронной структурой. Стоит добавить, что разность в энергиях между первыми двумя электронными переходами для двух конформеров различна (~3000 см$^{-1}$ для конформера типа a, и ~2000 см$^{-1}$ для типа b). Итоговый спектр получается суммированием со статистическими весами спектров каждого конформера (см. **Рисунок 33**).

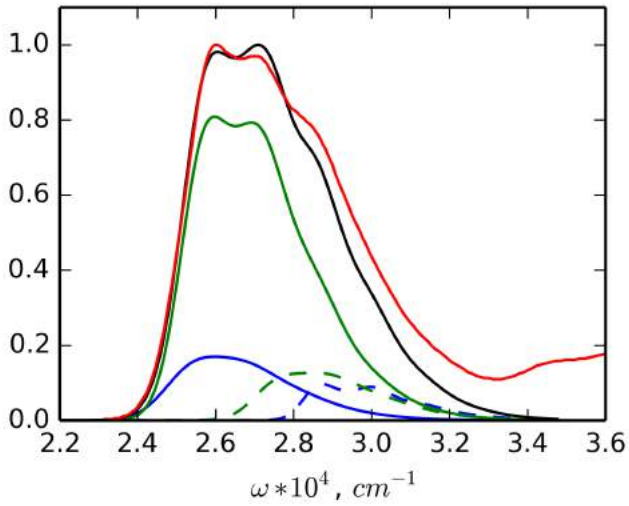


Рисунок 33. Экспериментальный (красный) и рассчитанный (черный) спектры поглощения структур 4m (синяя линия соответствует 1^{ому} пику 4m-a, а синяя пунктирная линия — 2^{ому}; зеленая линия соответствует 1^{ому} пику 4m-b, а зеленая пунктирная линия — 2^{ому}) Рассчитанный спектр сдвинут на 3270 см$^{-1}$для согласованности с экспериментальным.

Хуанг-Рис факторы отдельных пиков в соответствующих структурах (***2m***, ***3m***, и ***4m***) имеют схожий характер. Однако форма полосы ***3m*** отличается от ***4m***, так как отношение весов конформеров в ***3m*** не совпадает с ***4m***. Это объясняет различие в относительной высоте отдельных пиков, составляющих спектры.

Приведем итоги к исследованию спектроскопических свойств производных $DBMBF_2$.

Были проведены расчеты *ab initio* (“из основных принципов”) электронных спектров поглощения хрофмофоров в растворе на примере серии

спектров $DBMBF_2$ и его производных. Было показано, что форма полосы исследуемых объектов в основном определяется тремя факторами:

- относительными статистическими весами конформеров с разными типами электронной структуры
- относительным положением и интенсивностью второго электронного перехода (вызванного кислородосодержащими заместителями) по отношению к первому
- вибронной структурой отдельного электронного пика

Учет этих трех факторов одновременно позволяет объяснить нетривиальную форму $DBMBF_2$ с кислородосодержащими заместителями.

Другой частью работы было исследование вибронной структуры отдельных электронных переходов. Для этого все рассчитанные полосы переходов были представлены как свертка двух компонент:

- “жестких” мод, состоящих из дискретных линий и определяющих структуру спектра
- “мягких” мод, представляющих бесструктурную полосу и определяющих уширение прогрессии, заданной “жесткими” модами.

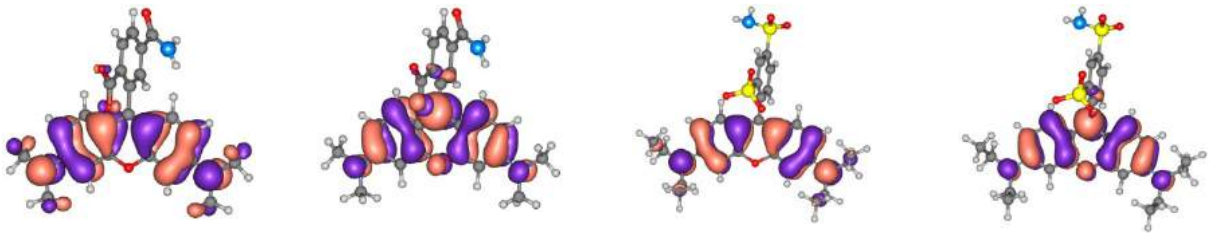
Исходя из анализа мод можно сделать вывод, что наблюдаемая вибронная структура определяется высокочастотными модами, соответствующими характерным внутриплоскостным колебаниям дикетонатного фрагмента, в то время как уширение полос имеет природу во внеплоскостных низкочастотных колебаниях.

В завершение можно добавить, что был предложен удобный количественный параметр разрешенности вибронного спектра γ, где $\gamma \sim 1$ соответствует экспериментальным данным.

3.4. Расчет формы полосы спектров поглощения родаминовых гетеродимеров

Расчеты формы полосы отдельных компонент гетеродимера RHO-TAMRA [49]

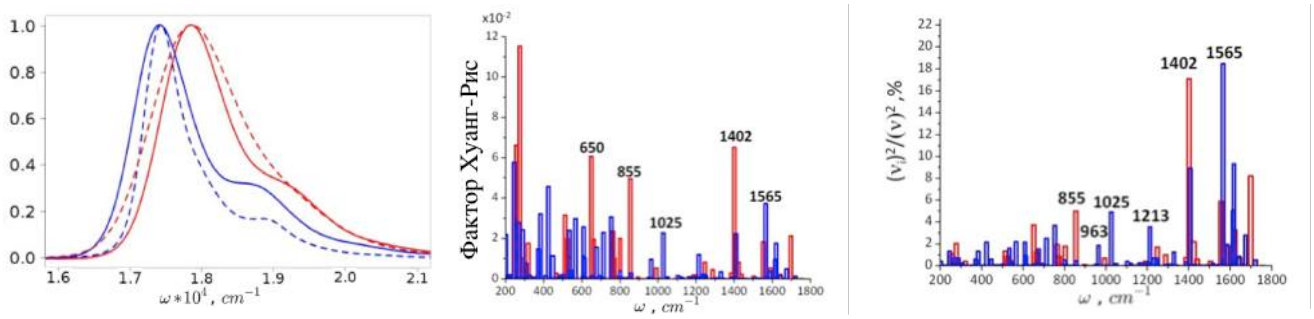
Начнем с исследования природы электронных переходов отдельных мономеров. Согласно квантовохимическим расчетам интенсивный переход в мономерах локализован на ксантеновом фрагменте и включает в основном $\pi\pi^*$ переходы с p_z молекулярных орбиталей азота аминогрупп, сопряженных π-системой, на π^* ксантенового фрагмента (см. **Рисунок 34**)



а) б) в) г)

Рисунок 34. Орбитали, участвующие в электронных переходах интенсивного пика в мономерах а) HOMO, (TAMRA) б) LUMO (TAMRA), в) HOMO, (RHO) г) LUMO (RHO).

Была рассчитана форма полосы для отдельных мономеров (см. **Рисунок 35**) в континуальной модели (воды), в отсутствие линкеров и ДНК. Положение плеча рассчитанного спектра сравнимо с экспериментальным. Рассмотрим факторы, предположительно влияющие на уширение полос. В связи с отсутствием явного взаимодействия с полярной средой уширение полос каждой вибронной составляющей систематически меньше для обоих хромофоров. Также явный учет среды мог бы вызывать блокирование некоторых мягких мод (например, лактонического типа в ксантеновом фрагменте у TAMRA) и одновременно добавление мягких мод, связанных с молекулами растворителя. Отсутствие учета низкочастоных колебаний, которые влияют на мягкие моды, так же может быть причиной недостаточного уширения вибронной структуры.



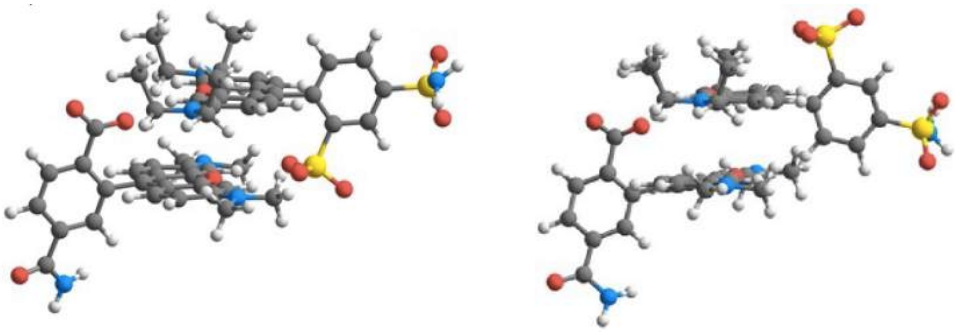
а) б) в)

Рисунок 35. а) Нормированные спектры поглощения RHO (синий) и TAMRA (красный): эксперимент (сплошная линия), мономеры присоединены к ДНК. [49] Рассчитанный спектр получен с использованием многомодовой гармонической модели с учетом среды в PCM. б) Помодовые XP факторы (только жесткие моды). в) Вклад в уширение (в процентах %) от каждой жесткой моды.

Расчет факторов XP и дисперсии показал, что набор полученных высокочастотных мод в диапазоне 600 см$^{-1}$ — 1700 см$^{-1}$, ответственных за появление характерного плеча, свойственен родаминовым красителям.

Для мод меньших <1000 см$^{-1}$ характерными являются “дышащие” колебания ксантенового фрагмента связанные с внутриплоскостными и внеплоскосными валентными C-H колебаниями. Активные моды на 1213 cm^{-1} 1402 cm^{-1} и 1600 cm^{-1} в основном включают в себя внутриплоскостные C-C-C валентные колебания ксантенового фрагмента и валентные C-H колебания. Эти же моды наблюдались в пирене (с небольшим сдвигом) и других π-сопряжённых хромофорах[223 , 224], в том числе и исследованном в предыдущей главе $DBMBF_2$ [225]. Характерное зонтиковое колебание SO_3 группы на 1025 cm^{-1} у RHO дает значительный вклад в уширение спектра, Но с явным учетом среды оно, возможно, будет заблокировано и вклад будет меньшим. Рассчитанные моды количественно совпадают с рамановскими спектрами мономеров [49].

Расчеты формы полосы гетеродимера RHO-TAMRA в континуальной модели PCM [49]

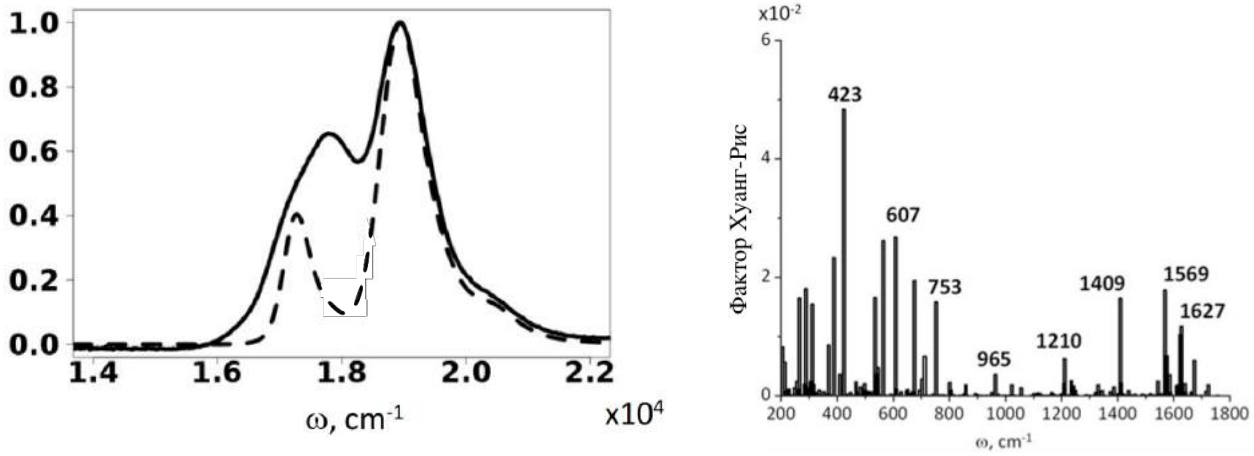


а) б)

Рисунок 36. Геометрии равновесного основного состояния D1 (а), D2 (б). Расчеты проводились с использованием PCM для описания водного окружения.

При образовании комплексов RHO-TAMRA в связи с положением заместителей (поворота относительно ксантенового фрагмента) было возможны несколько конформаций. Было выбрано два конформера, имеющих наибольшую стабильность, согласно расчетам в континуальной модели PCM (см. **Рисунок 36**). Коформеры отличаются положением SO_3 группы заместителя на RHO. В случае D1 (а) он направлен в сторону межплоскостного пространства ксантеновых фрагментов и наружу в случае D2 (б).

При DFT расчетах с учетом окружения с описанием воды в модели PCM для самого стабильного конформера (см. **Рисунок 36** а) занятые орбитали гетеродимера (HOMO и HOMO-1) делокализованны на двух хромофорах. Для более слабого взаимодействия между двумя хромофорами в гетеродимере эти орбитали могут иметь более локализованный характер. С другой стороны, LUMO и LUMO+1, в основном локализованы на RHO и TAMRA. Первое возбужденное состояние димера характеризуется переходами HOMO-1 и HOMO в LUMO, локализованными на RHO. Для второго возбужденного состояния основные возбуждения происходят с техже HOMO-1 и HOMO на LUMO+1, локализованных на LUMO. Оба перехода проявляют слабый внутримолекулярный перенос заряда [49]



а) б)

Рисунок 37. А) Спектр поглощения RHO-TAMRA: экспериментальный (сплошная линия) и рассчитанный в модели PCM с учетом выбора наименьшего по энергии конформера (пунктирная линия). Интенсивности нормированы и сдвинуты на максимум 2-ого экспериментального пика. Б) Факторы Хуанг-Рис для “жестких” 1ого пика [49].

Из расчета TDDFT/PCM в модели поуровневго подхода (state specific, SS) был получен спектр поглощения гетеродимера, с учетом вибронной структуры (см. **Рисунок 37**). Было определено влияние подходов (linear responce, LR, и SS) на энергетическую щели и диполя перехода состояний S0 → S1.

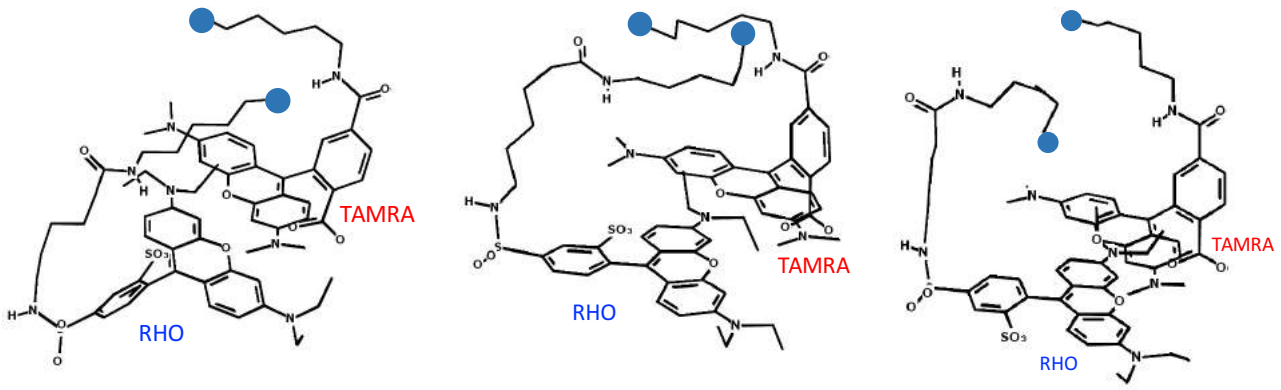
Величина энергетической щели для подхода LR 2450 см$^{-1}$, с силами осциллятора переходов из основного состояния в S1 и S2 равными 0,16 и 1,47, соответственно. Подход SS дал меньшее значение щели в 1640 см$^{-1}$ с силами осцилляторов 0.57 и 1.95, для S1 и S2.

Численная ошибка для частотах переходов, вычисленная на уровне TD-DFT обычно составляет 0,5 эВ (около 4000 см$^{-1}$). Подход LR дал переоцененное по сравнению с экспериментальным (1970 см$^{-1}$) значение энергетической щели, а SS подход (отвечающий неравновесной PCM схеме) дает слишком низкое значение по сравнению с экспериментальным. При этом оба значения находятся в пределах 0,05 эВ (400 см$^{-1}$) от экспериментального, что соответствует пределам ожидаемой числовой точности для такой большой системы. Как уже было сказано выше, сравнение с другими функционалами (PBE, PBE0) показало, что CAM-B3LYP-D является наилучшим компромиссом

для расчетов возбужденных состояний данного гетеродимера. Ниже будет учтено явно влияние основной цепи ДНК и сольватации водой гетеродимера на величину перехода S1-S2 в гибридной модели ONIOM.

Расчеты формы полосы гетеродимера RHO-TAMRA присоединенного к ДНК

Специфическое ковалентное присоединение хромофора к цепочкам ДНК позволяет контролировать тип возможных конформаций гетеродимера: известно относительное положение мономеров по отношению к цепочке ДНК, где расстояние ограничивается длиной линкера. С использованием молекулярно-динамического моделирования с различными начальными условиями для конкретного типа присоединения к ДНК были получены два типа структур, проявляющих стабильность гетеродимерного комплекса на протяжении 60 нс траектории (см. **Рисунок 38**, здесь, для удобства, изображены только структуры, без линкеров и окружения). Аналогично случаю в континуальной модели PCM они отличаются ориентацией фенильного заместителя у RHO: с орто-сульфогруппой, направленной внутрь (D1) и наружу (D2) по отношению к пространству между RHO и TAMRA. Оба гетеродимера имеют одинаковую ориентацию фенильного заместителя на TAMRA с линкреом расположенным наружу от пространства между RHO и TAMRA. Это можно объяснить тем, что короткий линкер на TAMRA стерически препятствует повороту фенильной группы. Главное отличие от структур рассчитанных в модели PCM и полученных вдоль МД траектории, это взаимное положение ксантеновых фрагментов. В отличие от случая с PCM, где ксантеновые фрагменты расположены почти параллельно, вдоль МД траектории геометрические параметры меняются в довольно большом диапазоне.



а) б) в)

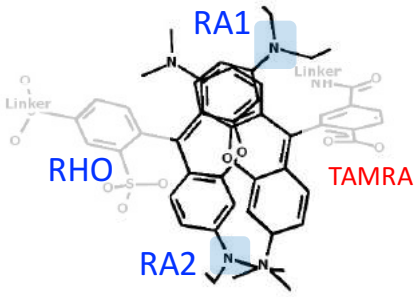
Рисунок 38. Равновесные геометрии основного состояния для димеров H-типа: а) самый стабильный конформер D1A (a = 21°) б) Конформер D1B (a = 35°) с энергией, отличающейся на 8.0 ккал/моль от самого стабильного в) конформер D2 отличающийся на 13 ккал/моль (a = 25°). Расчеты проведены используя подход ONIOM.

Согласно работе Каша [212], изменение угла между осями поляризации двух фрагментов гетеродимера оказывают влияние на энергии возбуждения и диполи момента перехода. Изучая МД траекторию конформера D1, в частности поведение хромофора после ONIOM оптимизации с нескольких различных начальных конфигураций, были получены две равновесные структуры:

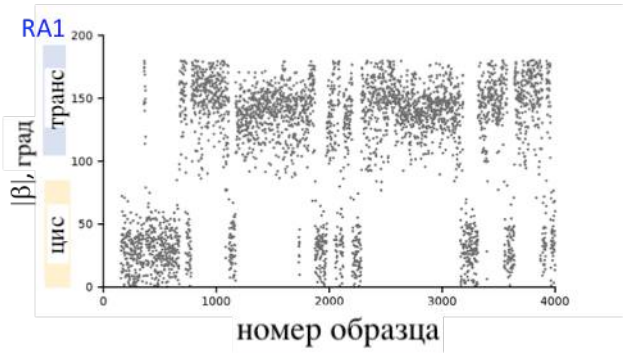
- D1A с почти параллельной ориентацией осей поляризации RHO и TAMRA (угол между осями составляет α = 21°)
- D1B, с большим углом α = 35°

Энергетически более выгодным является конформер D1A, D1B лежит выше по энергии на 8.0 ккал/моль. Угол между осями поляризации является всего лишь одной из количественных оценок среди множества параметров, влияющих на энергию системы. Однако, как будет показано далее, подтверждено, что ориентация, как D1A доминирует на траектории в 8 нс. В случае конформера D2 относительные изменения ориентации мономеров на протяжении всей траектории имеет похожую структуру, мы рассматривали только одну структуру, отвечающую среднему по распределению значению углов, отвечающую 25°. Относительная энергия конформера D2 выше, чем у

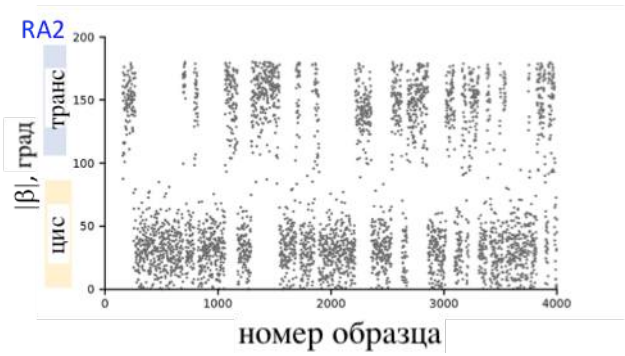
D1A на 13.0 ккал/моль. Эти данные согласуются с расчетами этих же конформеров в методе PCM без учета структурных изменений за счет присоединения гетеродимера к ДНК (различие в энергии составляло ~5 ккал/моль).



а)



б)



в)

Рисунок 39. Конформации аминогрупп на RHO вдоль МД траектории а) схема исследуемых групп б) конформации для группы RA1 в) для группы RA2.

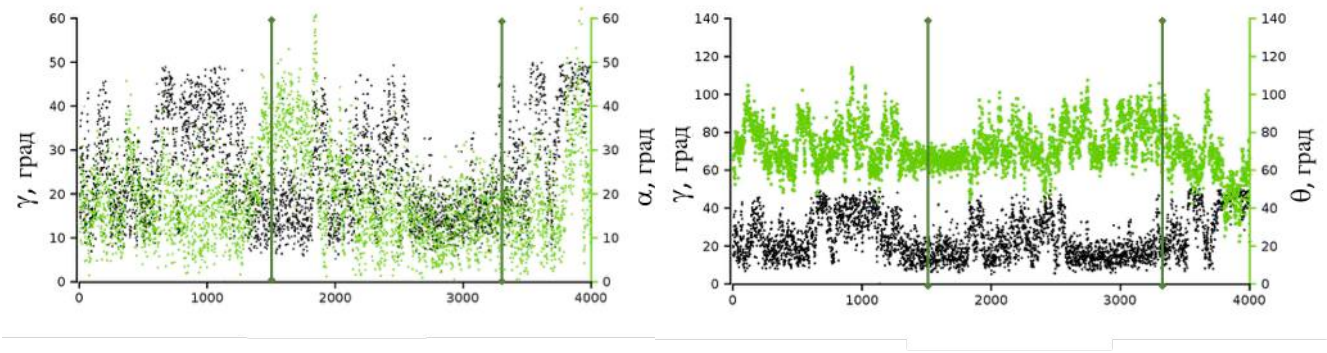
Вдоль молекулярной траектории помимо изменения взаимного положения RHO-TAMRA наблюдалось изменение поворотов аминогрупп относительно хромофора (см. **Рисунок 39**). Конформации определялись согласно углу β между соседними этильными группами: углы, меньшие 90º соответсвовали цис-конформации, а большие, чем 90º — транс.

Не было выявлено прямого влияния конформаций аминогрупп на электронную структуру хромофоров, однако вращение этил-аминогрупп RHO стерически влияет на динамику ксантеновых фрагментов для отдельных составляющих гетеродимера. В областях, где аминогруппы на RHO одновременно в цис-коформации и развернуты наружу от пространства между

RHO и TAMRA не возникает стерических препятствий между частями гетеродимера. Это приводит к значительному дисперсионному взаимодействию между RHO и TAMRA, проявляясь в изменение углов между плоскостями ксантеновых фрагментов и между их осями поляризации (см. **Рисунок 40**, например, область N<700). В областях, где присутствуют цис-транс или только транс-конформеры, движение TAMRA ограничено, что выражается в малых изменениях внутримолекулярных углов (см. **Рисунок 40**, области 1200<N<1800, или 2300<N<3100). Наблюдалась корреляция между конформерами RA1 амино—группы и углом γ: в трех областях значение угла γ оставалось вблизи значения 20º вдоль МД траектории изомера D1, как раз в тех случаях, когда амино-группа на RHO была в транс конформации.

Исходя из двух возможных вариантов, для расчета равновесной геометрии были выбрали структуры со следующими типами ориентации аминогрупп:

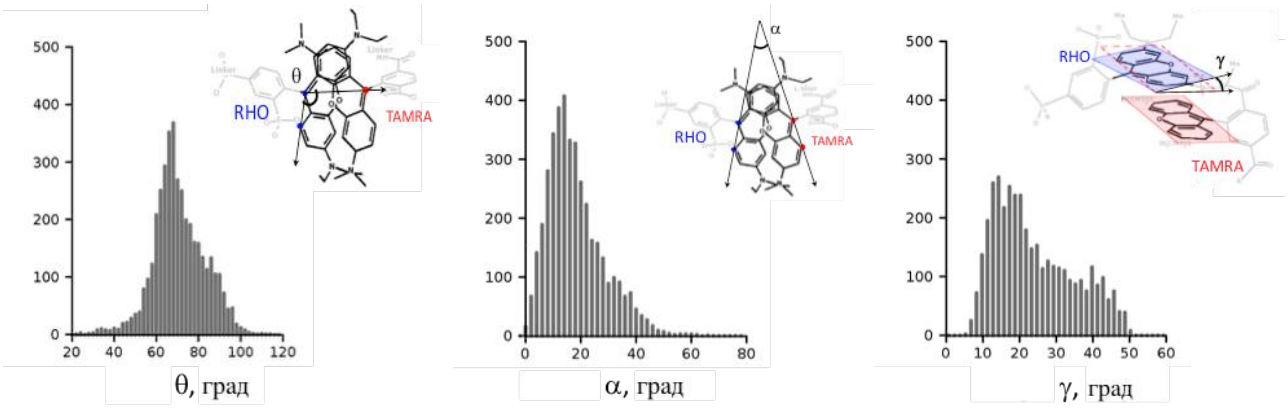
- D1A с цис-транс конформацией
- D1B с транс-транс
- D2 с цис-транс



а) б)

Рисунок 40. Изменения в относительной ориентации мономеров с использованием трех углов γ — угла между ксантеновыми фрагментами, α — угла между поляризационными осями, θ — угол, образованный поляризационной осью RHO и центром ксантенового фрагмента TAMRA а) для углов γ (черные точки) и α (зеленые точки); б) для углов γ (черные точки) и θ (зеленые точки). Образцы взяты вдоль МД траектории в 8 нс с шагом 2нс. Прямые зеленые линии отвечают образцам, взятым для исследований с использованием ONIOM оптимизации.

Для анализа относительной ориентации были изучены значения углов вдоль МД траектории введенные в разделе методика расчетов (см. **Рисунок 17**): γ — угол между плоскостями ксантеновых фрагментов, определяющий внеплоскостные колебания, α — угол между поляризационными осями RHO и TAMRA, характеризующий р-стекинг, θ — угол образованный поляризационной осью RHO и центром ксантенового фрагмента TAMRA, описывающий относительные плоскостные колебания. Были получены функции распределения значений введенных углов (см. **Рисунок 41**).



а) б) в)

Рисунок 41. Гистограммы для распределения углов, характеризующих взаимную ориентацию гетеродимера RHO-TAMRA D1 вдоль МД траектории 8 нс с шагом 2пс. θ — угол, образованный поляризационной осью RHO и центром ксантенового фрагмента TAMRA (а) γ — угол между плоскостями ксантеновых фрагментов (б) α — угол между поляризационными осями RHO и TAMRA (в).

В силу деформаций ксантеновых фрагментов вдоль МД траектории для определения угла γ были проанализированы каждые углеродные кольца ксантеновых фрагментов. Полученое среднее значение углов по разным плоскостям в TAMRA и RHO и было взято за значение γ.

По полученным данным для изучаемых углов было выделено 2 пика в распределениях для γ и θ. Значения углов θ для гетеродимера в равновесной (при оптимизации в ONIOM) геометрии (90-105°) соответствуют пику в правой части диаграммы. Исследуя значения θ вдоль траектории (см. **Рисунок 40**) можно заметить, что он равномерно меняется на всем диапазоне распределения

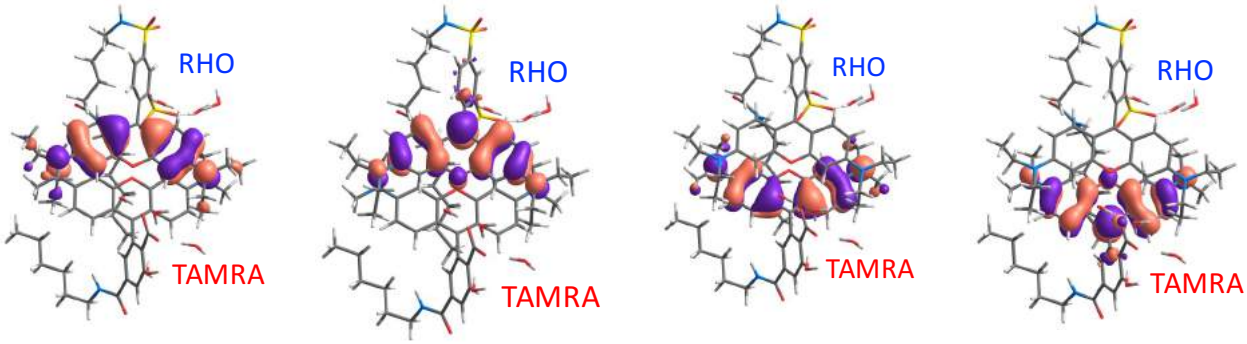
кроме области, где одна из аминогрупп на RHO имеет транс-конформацию (см. **Рисунок 39** (в), диапазон от 1200 до 1800). В этой области этиловый заместитель в одной из аминогрупп на RHO блокирует положение ксантенового фрагмента TAMRA в положении θ<80°), что является причиной появления второго пика (см. **Рисунок 41** (а)). Здесь же преобладает наклонная ($\alpha > 30°$) ориентация мономеров: этому способствует стерическое влияние этил-заместителя в одной из аминогрупп RHO и TAMRA. Анализ полного распределения для угла α между поляризационными осями хромофоров показывает, что основной вклад в выборку дают значения, близкие к соответствующим структуре D1A (α ~ 15-20°), и значительно меньше — с параллельными ориентациями ксантеновых фрагментов гетеродимера (α <10°).

Внеплоскостные колебания мономеров относительно друг друга, описываемые углом γ также зависят от причин, связанных со стерической помехой амино-группы на RHO для ксантенового фрагмента TAMRA. Для структуры D1B такой проблемы не возникает из-за наклонной ориентации мономеров относительно друг друга, что приводит к почти параллельному положению ксантеновых фрагментов (γ=5°). Для области траектории, где эта конформация главенствует (α >30°. см. **Рисунок 40** (б), от 1200 до 1800) значение угла γ меньше 25°. Тот же самый диапазон значений наблюдается для области с малыми α (15-20°, от 2300 до 3100), где амино-группы RHO не перекрываются с ксантеновым фрагментом TAMRA. Для других областей МД траектории наблюдаются большие значения γ, что отражает большое размытие распределения (см. **Рисунок 41** (в)). Как итог исследования геометрических параметров, можно предположить, что именно изменение вдоль траектории положениея аминогрупп является причиной взаимного положения ксантеновых фрагментов, и связанных с ними низких частот системы.

Природа возбужденных состояний.

Как уже было выше сказано, что интенсивные переходы в отдельно взятых мономерах включают $\pi\pi^*$ возбуждения с аминогрупп сопряженных с

π-системой к π*-орбиталям ксантенового фрагмента. В случае гетеродимера существует два низколежащих возбужденных состояния близкие по энергии и разделенные энергетической щелью в 1290 и 2016 cm^{-1} (для структур D1A и D1B соответственно). Натуральные орбитали перехода (НОП) для S_0-S_1 и S_0-S_2 переходов в димере имеют похожий характер, что и НОП в отдельных мономерах (см. **Рисунок 42**). В обоих гетеродимерах первый переход характеризуется локальным возбуждением на RHO (см. **Рисунок 42**, а, б), второй переход локализован на TAMRA (см. **Рисунок 42**, в, г),.



а) б) в) г)

Рисунок 42. Доминирующие пары натуральных орбиталей перехода для пар S_0-S_1 (а, б) и S_0-S_2 (в, г) переходов в D1A: (а, в) — “дырочные” НОП, (б, г) — “частичные” НОП. Соответствующие собственные значения для обоих переходов 0.93.

Таблица 7. Энергии основного состояния (ОС) по отношению к низшему по энергии (D1A), S_1-S_2 разность энергий DE(S_1-S_2), энергий возбуждения (E) и силы осциллятора (*f*) для первых двух переходов в гетеродимерах D1A, D1B, D2 при равновесной геометрии оптимизированной в ONIOM и в PCM.

	α, град	$\delta E(GS)$, ккал/моль	$\Delta E(S_1\text{-}S_2)$, $см^{-1}$	S_0-S_1		S_0-S_2	
				E_{exc}, эВ	f	E_{exc}, эВ	f
D1A/QM/MM	21	0	1290	2.55	0.76	2.71	1.80
D1B/QM/MM	35	8	2016	2.47	0.95	2.72	1.50
D2/QM/MM	27	13	1210	2.57	0.70	2.72	1.84
D1/PCM	3	0*	1613	2.58	0.57	2.78	1.94
D2/PCM	5	5*	1613	2.58	0.47	2.78	2.04

Относительные интенсивности двух переходов коррелируют с углом α между осями поляризации: наклонная ориентация мономеров в димере D1B выражается в разрешенности первого перехода (f_{01} / f_{02}= 0.95/1.50). Для D1A и D2 с меньшим углом α, интенсивность первого перехода меньше, но остаются значительным : f_{01} / f_{02}= 0.76/1.8 и 0.70/1.84 . Тогда как у чистых гетеродимеров D1 и D2 в PCM модели, где мономеры в почти параллельной ориентации (α=3° для D1 α=5° для D2) первый переход имеет меньшую интенсивность (f_{01} / f_{02} = 0.57/1.94 и 0.47/2.04). Уменьшение интенсивности связано с делокализационным характером переходов в случае параллельных структур. Вес основной НОП орбитали RHO ω_{01}=0.9-0.96 в гетеродимерах, присоединённых к ДНК и ω_{01} = 0.75 в случае их рассмотрения только в водном растворе в модели PCM (параллельная структура). Данное изменение интенсивности хорошо согласуется с объяснением Каша для экситонной модели [212].

Описание формы полосы гетеродимера в гармоническом приближении

Моделирование спектра в данной главе будет проводиться, как и в предыдущей, в рамках модели Лакса [1]. В случае, изучаемом в этой главе, взаимодействие между мономерами RHO и TAMRA и сложной окружающей средой описано с использованием гибридной ONIOM модели, которая позволяет рассчитывать частоты нормальных мод и градиенты возбужденных состояний вдоль нормальных координат близлежащего окружения QM системы.

Оптические активные моды определяются в гармоническом представлении с использованием XP факторов, зависимых от частоты моды и квадрата смещения осциллятора в возбуждённом состоянии (см. Формулу 109). Построены формы линий поглощения рассчитанные для гетеродимеров D1A и D1B (см. **Рисунок 43**). Основные моды, ответственные за вибронное плечо, являются теми же самыми, что и в случае мономеров: внутриплоскостные скелетные колебания ксантенового фрагмента мономеров, с валентными C-H

колебаниями. В гетеродимерах эти колебания включают как моды локализованные на каждом из мономеров, так и делокализованные на обеих частях хромофора, однако внутриплоскостной характер колебаний не значительно меняет вибронную структуру полосы в отличие от профилей мономеров (см. **Рисунок 35**)

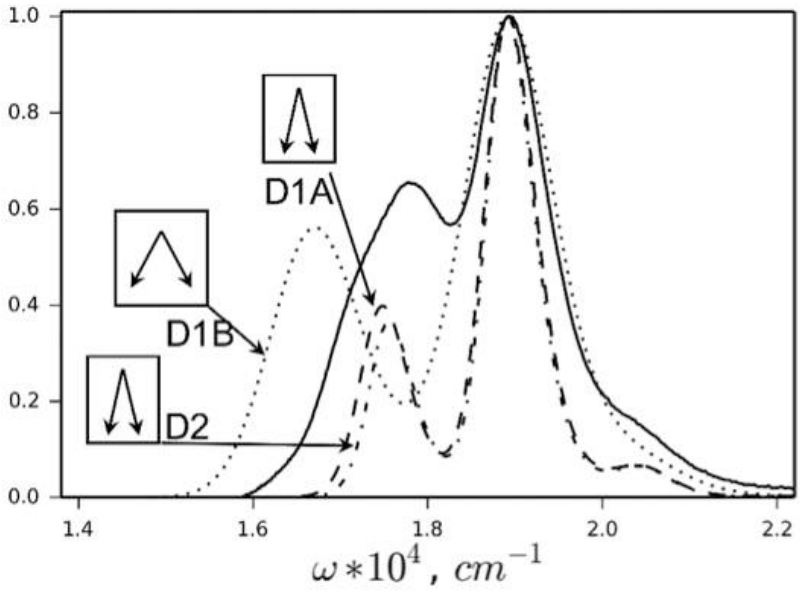
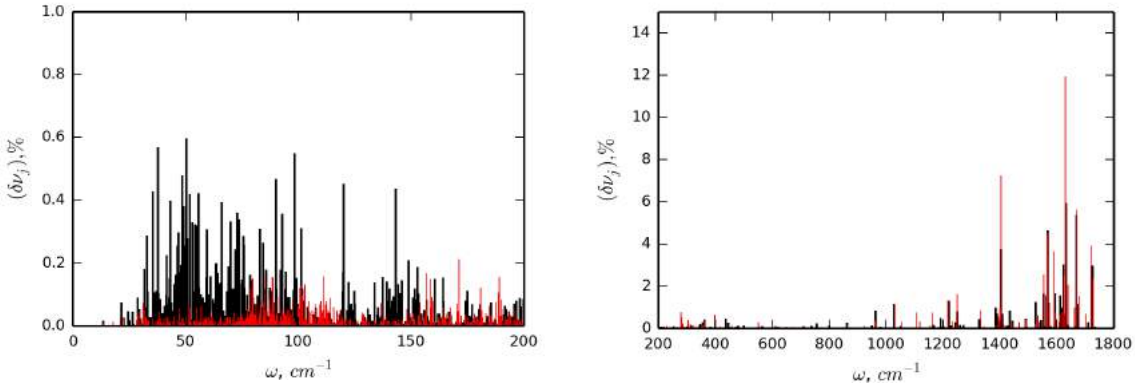


Рисунок 43. Экспериментальный спектр гетеродимера, прикреплённого к ДНК (сплошная линия). Рассчитанные спектры структур D1A (пунктирная линия) и D1B (точечная) D2 (штрих-пунктирная), полученные из вибронного анализа с использованием ONIOM модели для описания влияния среды. Схематически указаны углы между осями поляризации мономеров. Интенсивности каждого спектра масштабированы на максимум и сдвинуты для совпадения максимумов на 3080 см$^{-1}$ (для D1), и 2765 см$^{-1}$ для D2

Форма полосы конформера D1A имеет меньшую толщину по сравнению с экспериментальным спектром поглощения. D2 проявляет себя аналагично D1A. Значительно увеличивается уширение полос S_0-S_1/S_0-S_2 в конформере D1B. Его можно объяснить в основном большей гибкостью структуры: большое количество “мягких мод” с частотой меньше 100 см$^{-1}$ дают вклад в уширения профиля (большие факторы ХР по сравнению с D1A, см. **Рисунок 44**). Для этих мягких мод, гармоническое приближение может давать большие погрешности, поэтому вопрос влияния мягких мод системы на профиль спектра

будет рассмотрен в следующей главе, где будет использоваться выборка кадров по МД траектории.



a) b)

Рисунок 44. Помодовые вклады в дисперисию полосы первого перехода для конформеров (красный) D1A и (черный) D1B для низко-частотных “мягких” (а) и высоко-частотных “жестких” (б) нормальных мод.

Моделирование формы полосы поглощения с использованием выборки по МД траетктории.

Молекулярно-динамическое моделирование при комнатной температуре (300К) позволяет лучше описать низко-частотные межмолекулярные колебания, связанные с изменением взаимной ориентации составляющих гетеродимера RHO-TAMRA. Эти изменения влияют на силу взаимодействия двух хромофоров, что в свою очередь приводит к изменению электронной структуры возбужденного состояния гетеродимера. Динамика взаимодействий низкочастотных мод, отвечающих вышеуказанным изменеиям ориентаций мономеров, связанных с поворотом этил-аминовых групп в RHO может являться причиной изменения весов различных конформеров вдоль траектории (в нашем случае D1A и D1B). Для описания таких изменений профиля спектра поглощения необходима явная выборки геометрий гетеродимера вдоль траектории. Используя 8нс МД траекторию конформера D1 присоединенного к ДНК в растворителе с противоионами, был построен ансамбль мгновенных состояний, взятых последовательно каждые 20 пс (400 структур). Для каждой структуры, включающей гетеродимер RHO-TAMRA, линкеры к ДНК и

ближайшие молекулы воды (на расстоянии 2.5 А) с помощью TDDFT/PCM были рассчитаны энергии возбуждения и силы осцилляторов, чтобы построить усредненный по ансамблю профиль. Расстояние для определения близлежащих молекул воды взято на основании анализа радиальной функции распределения вблизи анионов вдоль МД траектории (см. **Рисунок 45**): расстояние 2.5 А соответсвует первому миниму радиальной функции распределения.

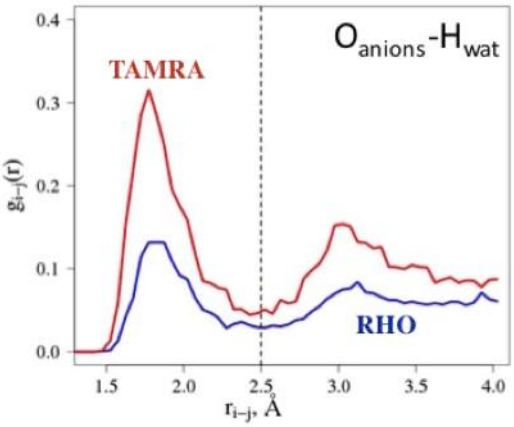
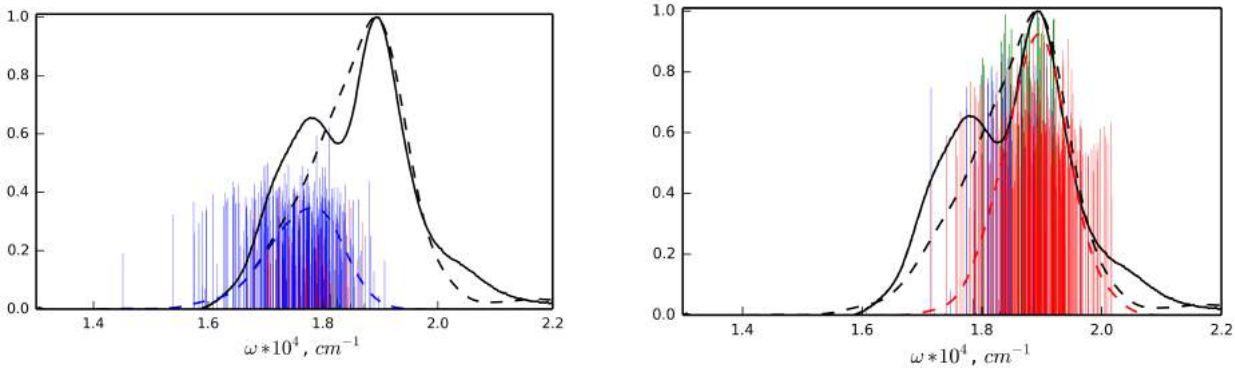


Рисунок 45. Радиальная функция распределения двух компонент i и j для RHO (синий) and TAMRA (красный) вдоль 8 нс МД траектории. Пунктирная линия отвечает первому минимум функции распределения. i: атом кислорода анионной группы фенильного заместителя, j: водород молекулы воды.

Рассмотрим точность используемого подхода для дальнейшего использования при расчетах возбужденных состояний. В гетеродимере присутствуют локльные возбуждения внутри каждого хромофора и возбуждения с переносом заряда между ними, которые могут играть важную роль в описание низколежащих возбужденных состояний. Использование функционала CAM-B3LYP дает возможность минимизировать ошибки описания состояний при TDDFT расчетах. Однако будем предполагать, что похожие ошибки в расчетах будут появляться только в тех случаях, когда переходы будут иметь одинаковых характер делокализации. Оба составляющих гетеродимера являются представителями класса родаминовых красителей, поэтому локальные возбуждения в RHO и TAMRA имеют похожий характер. Так как НОП локализованы на каждом хромофоре, будем использовать веса

основных НОП переходов как меру делокализации. Это позволит построить профиль полосы поглощения для разных категорий: структуры с локализованными переходами с весом основных НОП w > 0.8 (69.0% от всей выборки), и делокализованными с весом w < 0.8 (6.25% от всей выборки). При локализованных переходах использовался маликеновский анализ НОП, чтобы присвоить каждый переход или к RHO или к TAMRA. В этих двух группах первые переходы в основном локализованы на RHO, в то время как вторые — на TAMRA, аналогичная ситуация наблюдалась для расчетов димеров в PCM или ONIOM равновесных геометриях.



а) б)

Рисунок 46. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (черная пунктирная линия) формы полосы поглощения с вкладами для S_0-S_1 (а) и S_0-S_2 (б) переходов, в виде вертикальных линий и их усреднения (пунктирные линии того же цвета). Цвета соответствуют характеру локализации: RHO (синий), TAMRA (красный), делокализованный (зеленый). Интенсивности каждого спектра нормированы на максимум и суммарный спектр сдвинут на 476 см$^{-1}$ в позицию соответствующую максимуму экспериментального спектра.

Рисунок 46 представляет спектр поглощения, основанный на равномерной выборке по МД траектории. В нем наблюдаются особенности локализации переходов, отличающиеся от полученных в методах с использованием оптимизации системы в моделях PCM и ONIOM.

В 23.75% структур второй переход локализован на RHO. В этом случае первый переход локализован на TAMRA, но имеет значительно меньшую интенсивность относительно второго. Данная инверсия локализации может быть обусловлена сильным искажением геометрии вдоль МД траектории

отдельных частей гетеродимера. Для этого, на примере нескольких структур, были проведены расчеты спектров поглощения отдельных хромофоров RHO и TAMRA. Из результатов расчетов видно, что причиной обратной природы перходов являются именно локальные икажения геометрий мономеров. Они приводят к изменению положения первого перехода на TAMRA относительно соответствующего на RHO, таким образом, что происходит их инверсия (см. **Рисунок 47**). Структуры с данным артефактом были удалены из выборки.

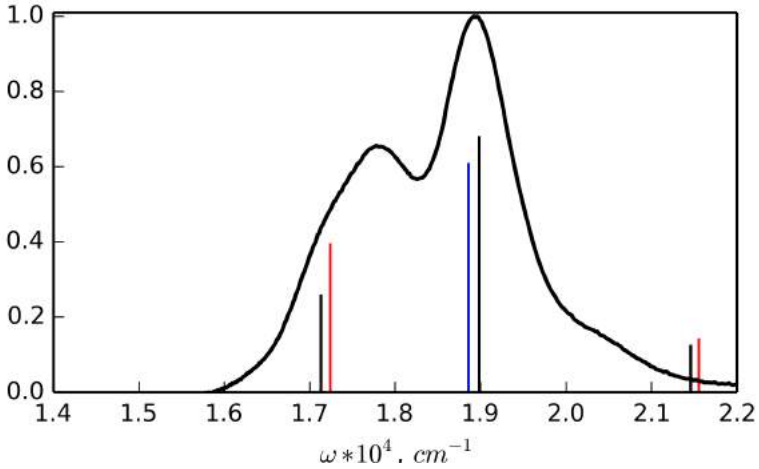
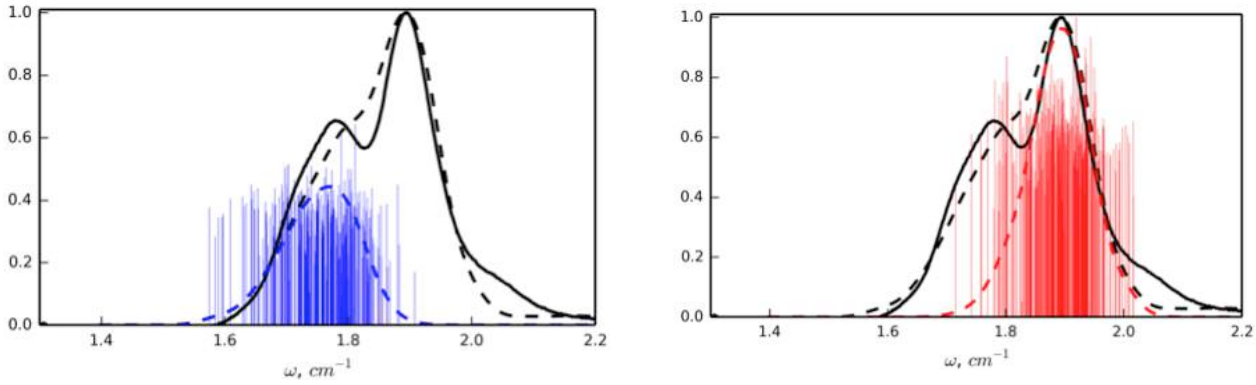


Рисунок 47. Экспериментальная кривая (сплошная линия) и рассчитанные вертикальные переходы для спектров поглощения хромофоров TAMRA (красным), на RHO (синий) и соответсвующего гетеродимера (черный) отедльной структуры взятой из выборки, где наблюдалась инверсная локализация переходов. Интенсивности каждого спектра нормированы на максимум и суммарный спектр сдвинут в позицию соответствующую максимуму экспериментального спектра 476 см$^{-1}$.

Еще 1% структур имеют состояния с переносом заряда между хромоформаи. Они имеют отличный от остальных структур характер распределения электронной плотности, так что ошибка для них может быть больше 0.1 эВ. Данные структуры также были исключены из анализа.

Форма полосы поглощения построена для групп локализованных переходов (см. **Рисунок 48** (а,б)) Частичные вклады в полную форму полосы от S_0-S_1 переходов (см. **Рисунок 48** (а)) и S_0-S_2 переходов (см. **Рисунок 48** (б)) показаны как вертикальные линии, а их усреднение показано темже цветом. Описанные изменения в геометрии основного состояния гетеродимера, как и

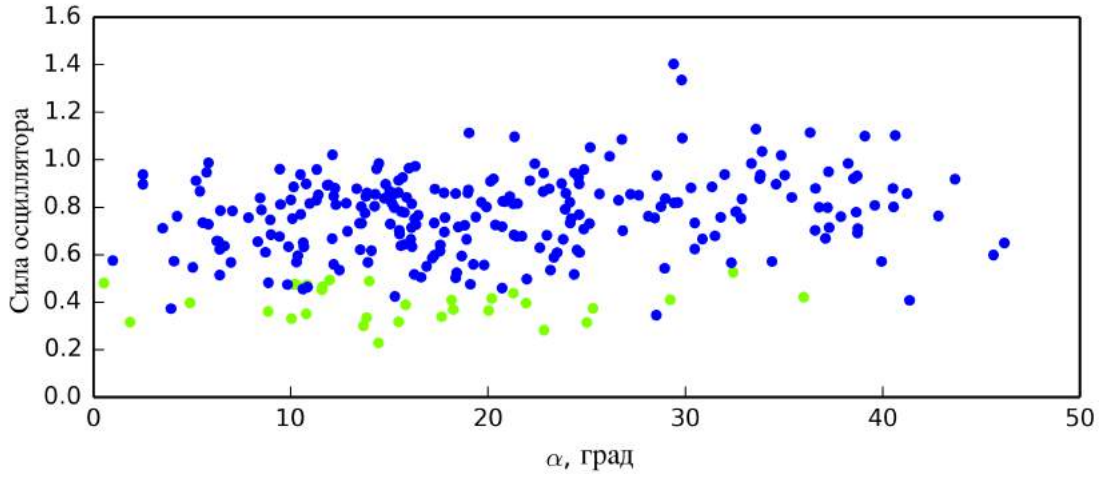
предполагалось привели к дисперсии энергии и дипольного момента перехода для S_0-S_1 и S_0-S_2 переходов. Параметр уширения сигма взят равным 240 см$^{-1}$ и 247 см$^{-1}$ для пиков первого и второго переходов, соответственно. Эти значения получены из расчета спектра мягких мод для конформера D1A.



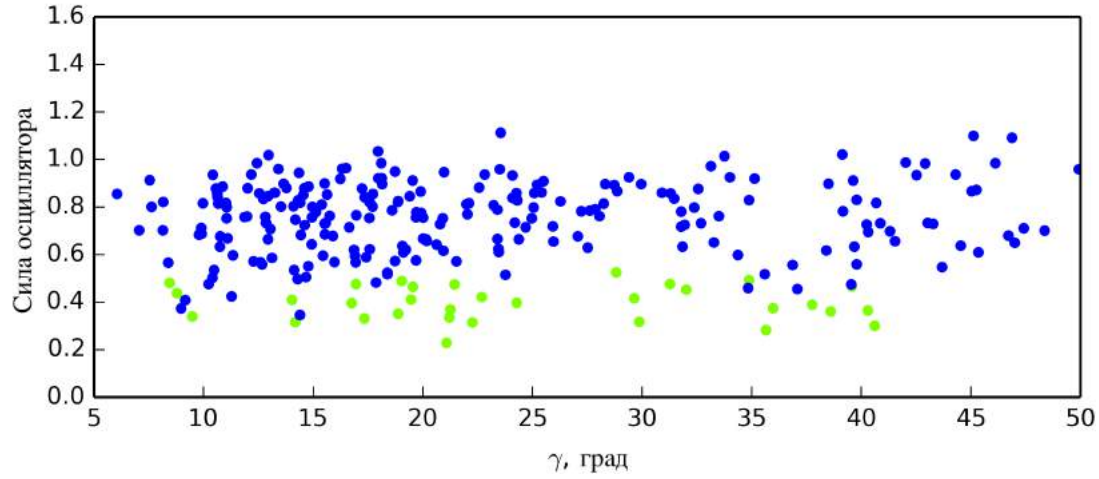
а) б)

Рисунок 48. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (черная пунктирная линия) формы полосы поглощения для группы образцов с локализованными (а, б) переходами. Частичные вклады для S_0-S_1 (а) и S_0-S_2 переходов (б) показаны как вертикальные линии и их усреднения (пунктирные линии того же цвета). Цвета соответствуют характеру локализации: RHO (синий), TAMRA (красный), делокализованный (зеленый). Интенсивности каждого спектра нормированы на максимум и суммарный спектр сдвинут в позицию соответствующую максимуму экспериментального спектра.

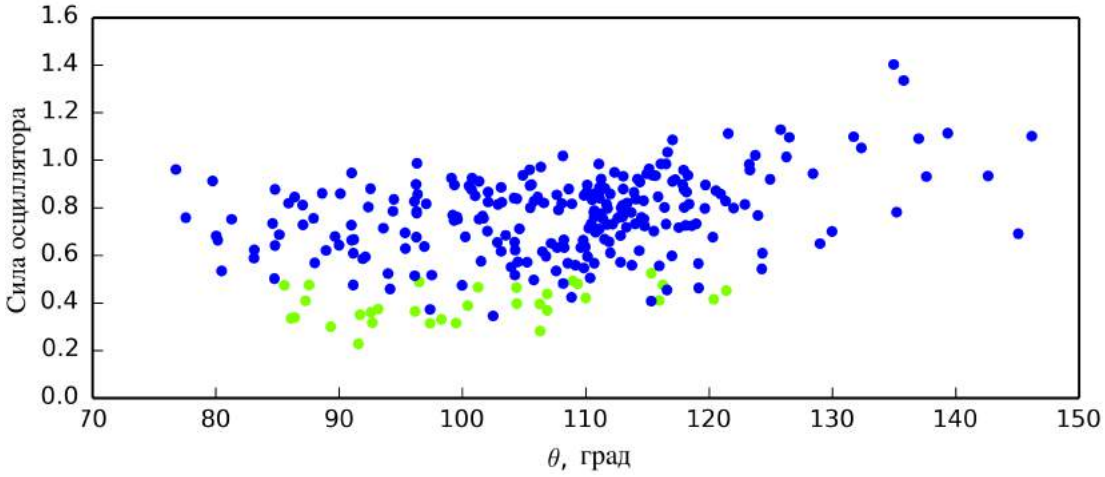
Итоговая структура спектра, рассчитанного с вышеописанной выборкой, хорошо согласуется с экспериментальной, за исключением области с вибронным плечом: присутствует малоинтенсивный высокочастотный “хвост” первой полосы и плечо второй. Данное исключение объясняется выбранным подходом, в котором описываются только 0-0 вибронные переходы. В группе структур с делокализованными переходами две полосы поглощения имеют щель <0.1 эВ (**Рисунок 48** (в,г)). Этот случай не может быть корректно описан в рамках TDDFT из-за квази-вырожденности двух состояний, поэтому эти значения не могут рассматриваться как достоверные.



а)



б)



в)

Рисунок 49. Корреляции между внутримолекулярными углами а) α, б) γ в) θ и силами осцилляторов f для S_0-S_1 перехода. Цвет обозначает вес ω НОП на RHO: Зеленый Красным указаны переходы на TAMRA, синим — на RHO, зеленым ω=80–90%, синим — ω=90–100%. Значения взяты только для структу локализованными переходами (276 из 400 структур вдоль МД траектории с шагом в 2 пс изомера D1).

Высокая интенсивность первого пика гетеродимера объяснена существенным отличием структур с реалистичной ориентацией, полученных с учетом сложного окружения, от оптимальной структуры гетеродимера в континуальном растворителе и большим значением дипольного момента первого перехода в таких структурах. Значительно большие относительные интенсивности первого перехода наблюдались для большинства структур с локализованными переходами при этом, чем больше была степень локализации тем большим значениям соответсвовали силы осциллятора (см. **Рисунок 49**). Это согласуется также для гетородимеров полученных в ONIOM расчете (f = 0.76 и 0.95 для D1A и D1B конформеров, соответственно). В области с наклонными ориентациями хромофоров (структуры от 120 до 180) значения с большими относительными силами осциллятора доминируют, в то время как, для остальных участков траектории это значение варьируется равномерно в области в среднем 0.5-1.0 (см. **Рисунок 49**, б)

Выводы.

Для объяснения особенностей спектра гетеродимера RHO–TAMRA в сложном окружении применена комбинированная методика, в рамках которой (а) вибронная структура, возникающая за счет жестких мод, описывается многомодовой моделью Лакса, (б) уширение спектра за счет мягких мод и наличия большого количества локальных минимумов системы описывается путем выборки по МД траектории. Высокая интенсивность первого пика гетеродимера объяснена существенным отличием структур с реалистичной ориентацией, полученных с учетом сложного окружения, от оптимальной структуры гетеродимера в континуальном растворителе и большим значением дипольного момента первого перехода в таких структурах.

Используя терминологию мягких и жестких мод, введённую в работе, для гетеродимера RHO–TAMRA были определены оптически активные моды. Установлено отсутствие колебательной когеренции и оптически активных коллективных мод между мономерными единицами гетеродимера.

4. Выводы

1. В системе ДФАА-аналиты теоретически исследовано образование межмолекулярных комплексов и отработана методика, позволяющая получать их наиболее реалистичные структуры.

2. Учет растворителя в рамках континуальной модели SMD дает оптимальное описание положения высокоинтенсивной полосы Соре и Q(0-1) для свободного ZnTPP и его комплексов с аминами, что является важным для моделирования в системах типа КТ-хромофор.

4. Определены факторы, влияющие на форму полосы спектров поглощения $DBMBF_2$ и его производных:

1) вибронная структура, соответствующая электронному переходу

2) взаимное положение и относительная интенсивность электронных переходов

3) статистические веса, отвечающие конформерам с различными формами полос поглощения, построенных с учетом первых двух факторов.

4. Деконволюция рассчитанного спектра на компоненты, отвечающие “мягким” и “жестким” модам, помогает объяснить форму спектров поглощения изомеров производного $DBMBF_2$, а также определить оптически активные моды гетеродимера RHO–TAMRA, требуемые для описания двумерного эксперимента.

5. Для построения спектра поглощения гетеродимера RHO–TAMRA в сложном окружении использована комбинированная методика:

а) вибронная структура, возникающая за счет жестких мод, описывается многомодовой моделью Лакса

б) уширение спектральных полос за счет мягких мод и наличие большого количества локальных минимумов описывается с помощью выборки вдоль МД траектории.

6. Обнаружено, что характерная форма спектра гетеродимера RHO–TAMRA, существенно отличающаяся от спектров каждого из мономеров, обусловлена взаимной ориентацией фрагментов и стерическими эффектами окружающей среды, влияющими на геометрию основного состояния.

Список литературы.

1. Lax M. The Franck-Condon principle and its application to crystals // J. Chem. Phys. — 1952. — V. 20. — P. 1752–1760.

2. Сажников В. А., Струков А. Г., Стунжас М. Г., Ефимов С. П., Андреев О. М., Алфимов М. В. Фотоиндуцированная реакция образования 9-замещенного акридина из дифениламина и тетрабромметана // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 288. — С. 172–176.

3. Сажников В. А., Хлебунов А. А., Алфимов М. В. Сольватофлуорохромные свойства 2,7-диметилзамещенного 9-дитолиламиноакридина // Хим. Выс. Энергий. — 2007. — Т. 41. — С. 28–31.

4. Sazhnikov V. A., Khlebunov A. A., Sazonov S. K., Vedernikov A. I.,. Safonov A. A., Bagaturyants A. A., Kuzmina L. G., Howard J. A. K., Gromova S. P., Alfimov M. V. Synthesis, structure and spectral properties of 9-diarylamino-substituted acridines // J. Mol. Struct. — 2013. — V. 1053. — P. 79–88.

5. Sazhnikov V., Alfimov M. Rational design of optical chemosensor materials // Chem. Eng. Trans. — 2008. — V. 15. — P. 267–274.

6. Сафонов А. А., Багатурьянц А. А., Сажников В. А., Алфимов М. В. Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. I. Структуры комплексов в основном состоянии и спектры поглощения // Хим. Выс. Энергий. — 2011. — Т. 45. — № 3. — С. 260–267 .

7. Сафонов А. А., Багатурьянц А. А., Сажников В. А., Алфимов М. В. Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. II. Структуры комплексов в возбужденном состоянии и спектры испускания // Хим. Выс. Энергий. — 2011. — Т. 45. — № 4. — С. 297–304.

8. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without

adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 110. — P. 6158–6170.

9. Anderson N. T., Dinolfo P. H. and Wang X. Synthesis and Characterization of Porphyrin-DNA Constructs for the Self-Assembly of Modular Energy Transfer Arrays // J. Mater. Chem. C. — 2018. — V. 6. — P. 2452–2459.

10. Chidawanyika W., Litwinski C., Antunes E., Nyokong T. Photophysical study of a covalently linked quantum dot-low symmetry phthalocyanine conjugate // J. Photochem. Photobiol. A. — 2010. — V. 212. — Issue 1. — P. 27–35.

11. Gouterman M. In The Porphyrins. Ed. Dolphin D. // Academic. New York. — 1978. — P. 1–165.

12. Nguyen K. A., Day P. N., Patcher R., Tretiak S., Chernyak V., Mukamel, S. Analysis of absorption spectra of zinc porphyrin, zinc meso-tetraphenylporphyrin, and halogenated derivatives // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 106. Issue 43. — P. 10285–10293.

13. Huang C.-W., Chiu K.-Y., Cheng S.-H. Novel spectral and electrochemical characteristics of triphenylamine-bound zinc porphyrins and their intramolecular energy and electron transfer // Dalton Trans. — 2005. — P. 2417–2422.

14. Shin E. J., Kim D. Substituent effect on the fluorescence quenching of various tetraphenylporphyrins by ruthenium tris(2,2′-bipyridine) complex // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2002. — V. 152. — P. 25–31.

15. Edwards L., Dolphin D. H., Gouterman M., Adler A. D. Porphyrins XVII. Vapor absorption spectra and redox reactions: Tetraphenylporphins and porphin // J. Mol. Spectrosc. — 1971. — V. 38. — P. 16–32.

16 . Barnett G. H., Hudson M. F., Smith K. M. Concerning meso-tetraphenylporphyrin purification // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1975. — P. 1401–1403.

17. Keegan J. D., Stolzenberg A. M., Lu H.-C., Linder R. E., Barth G., Moscowitz A., Bunnenberg E., Djerassi C. Magnetic circular dichroism studies. 60. Substituent-induced sign variation in the magnetic circular dichroism spectra of reduced

porphyrins. 1. Spectra and band assignments // J. Am. Chem. Soc. — 1982. — V. 104. — P. 4305–4317.

18. Nappa M., Valentine J. S. The influence of axial ligands on metalloporphyrin visible absorption spectra. Complexes of tetraphenylporphinatozinc // J. Am. Chem. Soc. — 1978. — V. 100. — Issue 16. — P. 5075–5080.

19. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия порфиринов // Усп. физ. наук. — 1963. — Т. 79. — Вып. 2. — С. 173–234.

20. Rukin P. S., Kashchenko P. A., Malyavskaya A. Yu., Bagaturyants A. A., Alfimov M. V., Experimental and theoretical study of the interaction of volatile amines with zinc porphyrins // Nanotechnologies in Russia. — 2014. — V. 9. — №. 3–4. — P. 136–144.

21. Chaudhuri R. K., Freed K. F., Chattopadhyay S., Mahapatra U.S. Effect of strong electron correlation on the efficiency of photosynthetic light harvesting // J. Chem. Phys. — 2011. — V. 135. — P. 084118.

22. Saitow M., Mochizuki Y. Excited state calculation for free-base and metalloporphyrins with the partially renormalized polarization propagator approach // Chemical Physics Letters. — 2012. — V. 525–526. — P. 144–149.

23. Rosa A., Ricciardi G., Gritsenko O., Baerend E. J. Excitation Energies of Metal Complexes with Time-dependent Density Functional Theory // Structure and Bonding. — 2004. — V. 112. — P. 49–116.

24. Tripathy U., Kowalska D., Liu X., Velate S., Steer R.P. Photophysics of Soret-Excited Tetrapyrroles in Solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP // J. Phys. Chem. A. — 2008. — V. 112. — P. 5824–5833.

25. Liu X., Tripathy U., Bhosale S.V., Langford S.J., Steer R.P. Photophysics of Soret-Excited Tetrapyrroles in Solution. II. Effects of Perdeuteration, Substituent Nature and Position, and Macrocycle Structure and Conformation in Zinc(II) Porphyrins // J. Phys. Chem. A. — 2008. — V. 112. — P. 8986–8998.

26. Parusel A. B. J. Grimme S., DFT/MRCI calculations on the excited states of porphyrin, hydroporphyrins, tetrazaporphyrins and metalloporphyrins // J. Porphyr.

Phthalocyanines. — 2001. — V. 5. — P. 225–232.
27. Chow Y. L., Johansson C. I., Zhang Y. H., Gautron R., Yang L., Rassat A., Yang S. Z., Spectroscopic and Electrochemical Properties of 1,3-Diketonatoboron Derivatives // J. Phys. Org. Chem. — 1996. —V. 9. — P. 7–16.
28. Mayoral M. J., Ovejero P., Campo J. A., Heras J. V., Oliveira E., Pedras B., Lodeiro C., Cano M. Exploring photophysical properties of new boron and palladium(II) complexes with β-diketone pyridine type ligands: from liquid crystals to metal fluorescence probes, J. Mater. Chem. — 2011. — V. 21. — P. 1255−1263.
29. Wang D.-J., Kang Y.-F. Fan L., Hu Y.-J., Zheng J. Synthesis and photoluminescence behavior of difluoroboron complexes with β-diketone ligands // Opt. Mater. — 2013. — V. 36. — Issue 2. — P. 357–361.
30. Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.M., Alfimov M.V., Kopysov V.N., Shibneva E.S., Mironchik A.G., Fedorenko E.V. Fluorescence properties and conformation of dibenzoylmethanatoboron difluoride in solutions // High Energy Chemistry. — 2011. — V. 45(6). — P. 501–504.
31. Ono K., Yoshikawa K., Tsuji Y., Yamaguchi H., Uozumi R., Tomura M., Taga K., Saito K. Synthesis and photoluminescence properties of bf2 complexes with 1,3-diketone ligands // Tetrahedron. — 2007. — V. 63. — P. 9354–9358.
32. Zakharova G. V., Chibisov, A. K., Sazhnikov V. A., Kononevich Yu. N., Muzafarov M. A., Alfimov M. V. Photodegradation of boron difluoride dibenzoylmethanate in solutions // High Energy Chem. — 2013. — V. 47. — Issue 6. — P. 327–330.
33. Kononevich Yu. N., Meshkov I. B., Voronina N. V., Surin N. M., Sazhnikov V. A., Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M. V., Muzafarov M. A. Synthesis and photophysical properties of alkoxysilyl derivatives of dibenzoylmethanatoboron difluoride // Heteroatom Chem. — 2013. — V. 24. — №. 4. — P. 271–282.
34. Sazhnikov V.A., Aristarkhov V.P., Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Alfimov M.V., Mirochnik A.G., Fedorenko E.V. Fluorescence spectra and structure of the difluoro(dibenzoylmethanato)boron monomers and dimers absorbed on silica gel //

High Energy Chemistry. — 2011. — V. 45. — № 4. — P. 315–319.
35. Chibani, S., Charaf-Eddin, A., Mennucci, B., Le Guennic, B., Jacquemin D. Optical Signatures of OBO Fluorophores: A Theoretical Analysis // J. Chem. Theory Comput. — 2014. — V. 10. — P. 805−815.
36. Chenu A., Scholes G. D. Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis // Annu. Rev. Phys. Chem. — 2015. — V. 66. — Issue 1. — P. 69–96.
37. Collini E. Spectroscopic signatures of quantum-coherent energy transfer // Chem. Soc. Rev. — 2013. — V. 42. — Issue 12. — P. 4932–4947.
38. Collini E., Wong C. Y., Wilk K. E., Curmi P. M. G., Brumer P., Scholes G. D. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature // Nature. — 2010. — V. 463. — P. 644–647.
39. Engel G. S., Calhoun T. R., Read E. L., Ahn T.-K., Mancal T., Cheng Y.-C., Blankenship R. E., Fleming G. R. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems // Nature — 2007. — V. 446. — P. 782–786.
40. Panitchayangkoon G.,Voronine D. V. Abramavicius D., Caram J. R., Lewis N. H. C., Mukamel S., Engela G. S. Direct evidence of quantum transport in photosynthetic light-harvesting complexes // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2011. — V. 108. — P. 20908–20912.
41. Whaley B., Milburn G. Focus on coherent control of complex quantum systems // New J. Phys. — 2015. — V. 17. — P. 100202.
42 Wendling M., Pullerits T., Przyjalgowski M. A., Vulto S. I. E., Aartsma T. J., Grondelle R., Amerongen H. Electron−vibrational coupling in the Fenna−Matthews−Olson complex of prosthecochloris aestuarii determined by temperature-dependent absorption and fluorescence line-narrowing measurements // J. Phys. Chem. B. — 2000. — V. 104. — P. 5825–5831.
43. Christensson N., Kauffmann H. F., Pullerits T., & Mančal T. Origin of Long-Lived Coherences in Light-Harvesting Complexes // J. Phys. Chem. B. — 2012. — V. 116. — P. 7449–7454.

44. Tiwari V., Peters W. K., Jonas D. M. Electronic resonance with anticorrelated pigment vibrations drives photosynthetic energy transfer outside the adiabatic framework. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2013. — V. 110. — P. 1203–1208.
45. Chin A. W., Prior J., Rosenbach R., Caycedo-Soler F., Huelga S. F., Plenio M. B. The role of non-equilibrium vibrational structures in electronic coherence and recoherence in pigment-protein complexes // Nature Phys. — 2013. — V. 9. — P. 113–118.
46. Fassioli F., Olaya-Castro A., Scholes G. D. Coherent energy transfer under incoherent light conditions // J. Phys. Chem. Lett. — 2012. — V. 3. — P. 3136–3142.
47. Brumer P., Shapiro M. Molecular response in one-photon absorption via natural thermal light vs. pulsed laser excitation // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2012. — V. 109. — P. 19575–19578.
48. Mančal T., Valkunas L. Exciton dynamics in photosynthetic complexes: excitation by coherent and incoherent light // New J. Phys. — 2010. — V. 12. — P. 065044.
49. Cipolloni M., Fresch B., Occhiuto I., Rukin P., Komarova K. G., Cecconello A., Willner I., Levine R. D., Remacle F. Collini E. Coherent electronic and nuclear dynamics in a rhodamine heterodimer–DNA supramolecular complex // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2017. — V. 19. — P. 23043–23051.
50. Halpin A., Johnson P. J. M., Tempelaar R., Murphy R. S., Knoester J., Jansen, T. L. C., Miller R. J. Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences // Nature Chem. — 2014. — V. 6. — P. 196–201.
51. Fresch B., Cipolloni M., Yan T.M., Collini E., Levine R. D., Remacle F. Parallel and multivalued logic by the two-dimensional photon-echo response of a rhodamine–DNA complex // J. Phys. Chem. Lett. — 2015. — V. 6. — P. 1714–1718.
52. Forster T., Koing. E. Absorption spectra and fluorescence properties of concentrated solutions of organic dyes // Z. Elektrochem. — 1957. — V. 61. — P.

344–348.
53. McRae E. G., Kasha M., Enhancement of phosphorescence ability upon aggregation of dye molecules // J. Chem. Phys. — 1958. — V. 28. — P. 721–722.
54. Kajiwara T., Chambers R. W., Kearns D. R. Dimer spectra of rhodamine B // Chem. Phys. Lett. — 1973. — V. 22. — P. 37–40.
55. Chambers R. W., Kajiwara T., Kearns D. R. Effect of dimer formation on the electronic absorption and emission spectra of ionic dyes. Rhodamines and other common dyes // J. Phys. Chem. — 1974. — V. 78. — Issue 4. — P. 380–3871.
56. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. — 1964. — V. 136. — P. B864–871.
57. Kohn W. Sham L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. — 1965. — V. 140. — P. A1133–1138.
58. Becke A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // J. Chem. Phys. — 2014. — V. 140. — P. 18A301.
59. Peverati R., Truhlar D. G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics // Philos. Trans. R. Soc. A. — 2014. — V. 372. — P. 20120476.
60. Cohen A. J., Mori-Sanchez P., Yang W. Challenges for Density Functional Theory // Chem. Rev. — 2012. — V. 112. — P. 289−320.
61. Ruzsinszky A., Perdew J. P. Twelve outstanding problems in ground-state density functional theory: A bouquet of puzzles // Comput. Theor. Chem. — 2011. — V. 963. — P. 2−6.
62. Perdew J. P., Tao J., Kümmel S. In Recent Advances in Electron Correlation Methodology. Ed. by A. K. Wilson and K. A. Peterson. ACS Books. Washington. DC. — 2004.
63. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 77. — P. 3865–3868.
64. Langreth D. C., Mehl M. J., Beyond the local-density approximation in

calculations of ground-state electronic properties Phys. Rev. B. — 1983. — V. 28. — P. 1809–1834.
65. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. — 1988. — V. 38. — P. 3098–3100.
66. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B. — 1992. — V. 46. — P. 6671–6687.
67. Van Voorhis T. Scuseria G. E. A novel form for the exchange-correlation energy functional // J. Chem. Phys. — 1988. — V. 109. — P. 400–410.
68. Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // Phys. Rev. Lett. — 2003. — V. 91. — P. 146401.
69. Becke A. D. J. Density — functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // Chem. Phys. — 1993. — V. 98. — P. 5648–5652.
70. Sun J., Haunschild R., Xiao B., Bulik I. W., Scuseria G. E., Perdew J. P. Semilocal and hybrid meta-generalized gradient approximations based on the understanding of the kinetic-energy-density dependence // J. Chem. Phys. — 2013. — V. 138. — P. 044113.
71. Vydrov O. A., Scuseria G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional // J. Chem. Phys. — 2006. — V. 125. — P. 234109.
72. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // J. Phys. Chem. — 1994. — V. 98. — P. 11623–11627.
73. Ernzerhof M. and Scuseria G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 110. — P. 5029–5036.
74. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint

satisfaction with fewer fits // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 123. — P. 062201–062209.

75. Ren X., Rinke P., Joas C., Scheffler M. Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science // J. Mater. Sci. — 2012. — V. 47. — P. 7447–7471.

76. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // Chem. Phys. Lett. — 2004. — V. 393. — P. 51–57.

77. Perdew J. P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // Phys. ReV. B. — 1996. — V. 54. — P. 16533–16539.

78. Casida M. E., Jamorski C., Casida K. C., Salahub D. R. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold // J. Chem. Phys. — 1988. — V. 108. — P. 4439–4449.

79. Tozer D. J., Amos R. D., Handy N. C., Roos B. O., Serrano-Andres L. Does density functional theory contribute to the understanding of excited states of unsaturated organic compounds? // Mol. Phys. — 1999. — V. 97. — P. 859–868.

80. Dreuw A., Weisman J.L., Head-Gordon M. Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange // J. Chem. Phys. — 2003. — V. 119. — P. 2943–2946.

81. Bernasconi L., Sprik M., Hutter J. Time dependent density functional theory study of charge-transfer and intramolecular electronic excitations in acetone–water systems // J. Chem. Phys. — 2003. — V. 119. — P. 12417–12431.

82. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 120. — P. 8425–8433.

83. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. A long-range correction scheme for

generalized-gradient-approximation exchange functionals // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 115. — P. 3540–3544.

84. Savin A. Recent developments and applications of modern density functional theory. Ed. by Seminario J. M. Elsevier. Amsterdam. — 1996.

85. Gill P.M.W., Adamson R. D., Pople J. A. Coulomb-attenuated exchange energy density functionals // Mol. Phys.1996. — V. 88. — P. 1005–1010.

86. Leininger T., Stoll H., Werner H.-J., Savin A. Chem. Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals // Phys. Lett. — 1977. — V. 275. — P. 151–160.

87. Charaf-Eddin A., Planchat A., Mennucci, B., Adamo C., Jacquemin D. J. Choosing a functional for computing absorption and fluorescence band shapes with TD-DFT // Chem. Theory Comput. — 2013. — V. 9. — P. 2749−2760.

88. Laurent A. D., Jacquemin, D. TD-DFT benchmarks: A review // Int. J. Quantum Chem. — 2013. — V. 113. — P. 2019−2039.

89. Vezie, M. S., Few S., Meager, I., Pieridou G., Dörling B., Ashraf R. S., Goñi A. R., Bronstein, H., McCulloch I., Hayes S. C. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers // Nat. Mater. — 2016. — V. 15. — P. 746–753.

90. Stone A. J. Theory of Intermolecular Forces. Clarendon. Oxford. — 1996.

91. London F. The general theory of molecular force // J. Chem. Soc. Faraday Trans. —1937. — V. 33. — P. 8–26.

92. Grimme S., Hansen A., Brandenburg J. G., Bannwarth C. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods // Chem. Rev. — 2016. — V. 116. — P. 5105–5154.

93. Klopper W., Noga J., Koch H., Helgaker T. Multiple basis sets in calculations of triples corrections in coupled-cluster theory // Theor. Chem. Acc. — 1997. — V. 97. — P. 164–176.

94. Constans P., Ayala P. Y., Scuseria G. E. Scaling reduction of the perturbative triples correction to coupled cluster theory via Laplace transform formalism // J. Chem. Phys. — 2000. — V. 113. — P. 10451–10458.

95. Pitonak M., Holka F., Neogrady P., Urban M. Optimized virtual orbitals for correlated calculations: Towards large scale CCSD(T) calculations of molecular dipole moments and polarizabilities // THEOCHEM. — 2006. — V. 768. — P. 79–89.

96. Bartlett R. J., Musial M. Rev. Coupled-cluster theory in quantum chemistry // Mod. Phys. — 2007. — V. 79. — P. 291–352.

97. Cremer D. Enceclopedia of Computational Chemistry. Ed. be von Rague–Schleyer P. J. Wiley. New York. — 1998. — V. 3. — P. 1706.

98. Tsuzuki S., Honda K., Uchimura T., Mikami M. High-level ab initio computations of structures and interaction energies of naphthalene dimers: Origin of attraction and its directionality // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 120. — P. 647–659.

99. Grimme S. On the importance of electron correlation effects for the π-π interactions in cyclophanes. Chem. Eur. J. — 2004. — V. 10. — P. 3423–3431.

100. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range disprsion correction // J. Comput. Chem. — 2006. — V. 27. — P. 1787–1799.

101. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. — V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys. — 1997. V. 107. — P. 8554–8560.

102. Schmider H. L., Becke A. D. Optimized density functionals from the extended G2 test set // J. Chem. Phys. — 1998. — V. 108. — P. 9624–9631.

103. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 110. — P. 6158–6170.

104. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2008. — V. 10. — P. 6615−6620.

105. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. — 2010. — V. 132. — P. 154104.

106. Jurečka P., Černý P., Hobza P., Salahub D. R. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. // J. Comput. Chem. — 2007. — V. 28. — P. 555–569.

107. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // J. Comput. Chem. — 2011. — V. 32. — P. 1456−1465.

108. Starkschall G., Gordon R. Calculation of Coefficients in the Power Series Expansion of the Long−Range Dispersion Force between Atoms // J. Chem. Phys. — 1972. — V. 56. — P. 2801–2806.

109. Thakkar A., Hettema H., Wormer P. Ab initio dispersion coefficients for interactions involving rare gas atoms // J. Chem. Phys. — 1992. — V. 97. — P. 3252–3257.

110. Tang K. T., Toennies J. P. An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients // J. Chem. Phys. — 1984. — V. 80. — P. 3726–3741.

111. Axilrod B. M., Teller E. J. Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms // Chem. Phys. — 1943. — V. 11. — P. 299–300.

112. Muto J. Force between nonpolar molecules // Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. — 1943. — V. 17. — P. 629–631.

113. Pyykkö P., Atsumi M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1−118 // Chem. — Eur. J. — 2009. — V. 15. — P. 186−197.

114. Mennucci B. Polarizable continuum model // WIREs Comput. Mol. Sci. — 2012. — V. 2. — P. 386–404.

115. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chemical Reviews. — 2005. —V. 105. — P. 2999–3094.

116. Mennucci B., Cammi R. Continuum solvation models in chemical physics: from theory to applications. Chichester: John Wiley & Sons; — 2007.

117. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a

continuum — a direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // Chem. Phys. — 1981. — V. 55. — P. 117–129.
118. Klamt A., Schuurmann G. COSMO — a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc–Perkin Trans. 2. — 1993. — P. 799–805.
119. Klamt A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. WIREs Comput. Mol. Sci. — 2011. — V. 1. — P. 699–709.
120. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102. — P. 1995–2001.
121. Schmidt M. H., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. — 1993. — V. 14. — P. 1347–1363.
122. Cances E., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // J. Chem. Phys. — 1997. — V. 107. — P. 3032–3041.
123. Mennucci B., Cances E., Tomasi J. Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications // J. Phys. Chem. B. — 1997. — V. 101. — P. 10506–10517.
124. Frediani L., Cammi R., Corni S., Tomasi J. A polarizable continuum model for molecules at diffuse interfaces. // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 120. — P. 3893–3907.
125. Gaussian 16, RevisionA.03, Frisch, M. J., Trucks, G. H., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J.,

Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, H., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT. — 2016.

126. Amovilli C., McWeeny R. J. Shape and similarity: two aspects of molecular recognition // Mol. Struct. (THEOCHEM). — 1991. — V. 227. — P. 1–9.

127. Bentley J. Behavior of electron density functions in molecular interactions // J. Phys. Chem. A. — 1998. V. 102. — P. 6043–6051.

128. Bentley J. Exclusion surfaces for molecules in argon and helium // J. Chem. Phys. — 2003. — V. 119. — P. 5449–5456.

129. Bentley J. Electron density as a descriptor of thermal molecular size // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104. — P. 9630–9635.

130. Silla E., Villar F., Nilsson O., Pascual-Ahuir J. L., Tapia O. Molecular volumes and surfaces of biomacromolecules via GEPOL: a fast and efficient algorithm // J. Mol. Graph. — 1990. — V. 8. — P. 168–172.

131. Silla E., Tunon I, Pascual-Ahuir J. L. Gepol — an improved description of molecular surfaces. 2. Computing the molecular area and volume // J. Comput. Chem. — 1991. — V. 12. — P. 1077–1088.

132. Pascual-Ahuir J. L., Silla E, Tunon I. Gepol—an improved description of molecular surfaces. 3. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface // J. Comput. Chem. — 1994. — V.15. — P. 1127–1138.

133. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V.

113. — P. 6378–6396.
134. Foresman J. B., Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J., Toward a systematic molecular orbital theory for excited states // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96. — P. 135–149.
135. Cammi R., Mennucci B., Tomasi J. Fast evaluation of geometries and properties of excited molecules in solution: A Tamm-Dancoff model with application to 4-dimethylaminobenzonitrile // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104. — P. 5631.
136. Cossi M. Barone V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 115. — P. 4708–4717.
137. Scalmani G., Frisch M. J., Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Barone V. Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model // J. Chem. Phys. — 2006. — V. 124. — P. 1-15
138. Improta R., Barone V., Scalmani G., Frisch M. J. A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional method for excited state calculations in solution // J. Chem. Phys. — 2006. — V. 125. — P. 054103.
139. Improta R., Scalmani G., Frisch M. J., Barone V. Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new State Specific Polarizable Continuum Model Time Dependent Density Functional Theory Approach // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 127. — P. 074504.
140. Himo F. Quantum chemical modeling of enzyme active sites and reaction mechanisms // Theor. Chem. Acc. — 2006. — V. 116. — P. 232–240.
141. Cornell W. D., Cieplak P., Bayly C. I., Gould I. R., Merz K. M., Ferguson D. M., Spellmeyer D. C., Fox T., Caldwell J. W., Kollman P. A. Molecular dynamics simulations highlight the structural differences among DNA:DNA, RNA:RNA, and DNA:RNA hybrid duplexes // J. Am. Chem. Soc. — 1995. — V. 117. — P. 5179–5197.
142. Maseras F., Morokuma K. J. IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition

states // Comput. Chem. — 1995. — V. 16. — P. 1170–1179.
143. Matsubara T., Sieber S., Morokuma K. A test of the new “integrated MO + MM” (IMOMM) method for the conformational energy of ethane and n-butane // Int. J. Quantum Chem. — 1996. — V. 60. — P. 1101–1109.
144. Morokuma K. ONIOM and its applications to material chemistry and catalyses // Bull. Korean Chem. Soc. — 2003. — V. 24. — P. 797–801.
145. Dapprich S., Komaŕomi I., Byun K. S., Morokuma K., Frisch M. J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1999. — V. 461. — P. 1–21.
146. Bakowies D., Thiel W. Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — P. 10580–10594.
147. Weiner, S. J., Singh, U. C., Kollman, P. Simulation of formamide hydrolysis by hydroxide ion in the gas phase and in aqueous solution // A. J. Am. Chem. Soc. — 1985. — V. 107. — P. 2219–2229.
148. Pettitt B. M., Karplus M. Role of electrostatics in the structure, energy and dynamics of biomolecules: a model study of N-methylalanylacetamide // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — V. 107. — P. 1166–1173.
149. Chirlian L. E., Francl M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study // J. Comput. Chem. — 1987. — V. 8. — P. 894–905.
150. Besler B. M., Merz K. M., Kollman P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods // J. Comput. Chem. — 1990. — V. 11. — P. 431–439.
151. Tao P., Fisher J. F., Shi Q., Vreven T., Mobashery S., Schlegel H. B. Matrix Metalloproteinase 2 Inhibition: Combined quantum mechanics and molecular mechanics studies of the inhibition mechanism of (4-phenoxyphenylsulfonyl)methylthiirane and its oxirane analogue // Biochemistry — 2009. — V. 48. — P. 9839–9847.
152. Kawatsu T., Lundberg M., Morokuma K. Protein free energy corrections in

ONIOM QM:MM modeling: a case study for isopenicillin N synthase (IPNS) // J. Chem. Theory Comput. — 2011. — V. 7. — P. 390–401.

153. Kuhn B., Kollman P. A. QM−FE and molecular dynamics calculations on catechol O-methyltransferase: free energy of activation in the enzyme and in aqueous solution and regioselectivity of the enzyme-catalyzed reaction // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 2586–2596.

154. Hayashi S., Ohmine I. Proton transfer in bacteriorhodopsin: structure, excitation, ir spectra, and potential energy surface analyses by an ab initio QM/MM method J. Phys. Chem. B — 2000. — V. 104. —P. 10678–10691.

155. Sherwood P., de Vries A. H., Guest M. F., Schreckenbach G., Catlow C. R. A., French S. A., Sokol A. A., Bromley S. T., Thiel W., Turner A. J., Billeter S., Terstegen F., Thiel S., Kendrick J., Rogers S. C., Casci J., Watson M., King F., Karlsen E., Sjvøll M., Fahmi A., Schafer A., Lennartz C. QUASI: A general purpose implementation of the QM/MM approach and its application to problems in catalysis // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). — 2003. — V. 632. — P. 1–28.

156. Zhang, Y., Lin, H., Truhlar, D. G. Self-consistent polarization of the boundary in the redistributed charge and dipole scheme for combined quantum-mechanical and molecular-mechanical calculations // J. Chem. Theory Comput. — 2007. — V. 3. — P. 1378–1398.

157. Das D., Eurenius K. P., Billings E. M., Sherwood P., Chatfield D. C., Hodosčěk M., Brooks B. R. Optimization of quantum mechanical molecular mechanical partitioning schemes: Gaussian delocalization of molecular mechanical charges and the double link atom method // J. Chem. Phys. — 2002. — V. 117. — P. 10534–547.

158. Eichinger M., Tavan P., Hutter J., Parrinello M. A hybrid method for solutes in complex solvents: Density functional theory combined with empirical force fields // J. Chem. Phys. — 1999. — V. 110. — P. 10452–10467.

159. Senn H. M., Thiel W. QM/MM methods for biomolecular systems // Angew. Chem., Int. Ed. — 2009. — V. 48. — P. 1198–1229.

160. Hu H., Yang W. Free Energies of Chemical Reactions in Solution and in

Enzymes with Ab Initio Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Methods // Annu. Rev. Phys. Chem. — 2008. — V. 59. — P. 573–601.

161. Singh U. C., Kollman P. A. A combined ab initio quantum mechanical and molecular mechanical method for carrying out simulations on complex molecular systems: Applications to the $CH3Cl^{+}$ Cl^{-} exchange reaction and gas phase protonation of polyethers // J. Comput. Chem. — 1986. — V. 7. — P. 718–730.

162. Field M. J., Bash P. A., Karplus M. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations // J. Comput. Chem. — 1990. — V. 11. — P. 700–733.

163. Svensson M., Humbel S., Froese R. D. J., Matsubara T., Sieber S., Morokuma K. ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. a test for diels−alder reactions and Pt(P(t-Bu)3)2 + H2 oxidative addition // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — P. 19357–19363.

164. Banerjee A., Adams N., Simons J., Shepard R. Search for stationary points on surfaces // J. Phys. Chem. — 1985. — V. 89. — P. 52–57.

165. Prat-Resina X., Bofill J. M., Gonzaĺez-Lafont A., Lluch J. M. Geometry optimization and transition state search in enzymes: Different options in the microiterative method // Int. J. Quantum Chem. — 2004. — V. 98. — P. 367–377.

166. Vreven T., Frisch M. J., Kudin K. N., Schlegel H. B., Morokuma K. Geometry optimization with QM/MM methods II: Explicit quadratic coupling // Mol. Phys. — 2006. — V. 104. — P. 701–714.

167. Davidson E. R. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices // J. Comput. Phys. — 1975. — V. 17. — P. 87–94.

168. Keil T. H. Shapes of impurity absorption bands in solids // Phys. Rev. A. V. — 1965. — V. 140. — P. 601–617.

169. Перлин Ю. Е. Современные методы теории многофононных процессов // Успехи физических наук. — 1963. — Т. LXXX. — Вып. 4. — С. 553–595.

170. Осадько И. С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров // Успехи физических наук. — 1979. — Т. 128. — Вып. 1. — С. 31–67.

171. Huang K. Rhys A., Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres // Proc. Roy. Soc. — 1950. — V. — 204. — P. 406–423.

172. Herzberg G., Moleeular Spectra. Prentice-Hall.Tnc. NewYork. — 1939. — P. 217. — P. 412.

173. Пекар С. И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. // Успехи физических наук. — 1953. — Т. L. — Вып. 2. — С. 197–252.

174. Кривоглаз М. А., Пекар С. И. Форма спектров примесного поглощения света и люминесценции в диэлектриках // Труды института физики АН УССР. — 1953. — Вып. 4. — С. 37–70.

175. Kubo R., Toyozawa Y. Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in a crystal // Progr. Theor. Phys. — 1955. — V. 13. — Issue 2. — P. 160–182.

176. Кретов М. К. Квантово-химическое изучение электронно-колебательных полос ионов марганца (II) в неорганических матрицах: дис. канд. физ.-мат. наук: 02.00.17 — Математическая и квантовая химия / МГУ им. М. В. Ломоносова. Москва. — 2012. — 163 с.

177 . Электронно колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами / Под ред. Колотыркина Я.М., Шигорина Д.Н. — М.: Наука, — 1984.

178 . Гастилович Е. А. Электронно-колебательные взаимодействия в возбужденных электронных состояниях сложных молекул // Успехи физических наук. — 1991. — Т. 161. — № 7. — С. 83–132.

179. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах // УФН. — 1975. — Т. 116. — С. 193–229.

180. Martin R. L. Natural transition orbitals // J. Chem. Phys. — 2003. — V. 118. — P. 4775–4777.

181. Tretiak S., Mukamel S. Density matrix analysis and simulation of electronic excitations in conjugated and aggregated molecules // Chem. Rev. — 2002. V. 102. — P. 3171–3212.

182. Plasser F., Wormit M., Dreuw A. New tools for the systematic analysis and visualization of electronic excitations. I. Formalism // J. Chem. Phys. — 2014. — V. 141. — P. 024106.

183. Plasser F., Lischka H. Analysis of excitonic and charge transfer interactions from quantum chemical calculations // J. Chem. Theory Comput. — 2012. — V. 8. — P. 2777–2789.

184. Rukin P. S., Safonov A. A., Bagaturyants A. A. Calculations of complexes of 9-diphenylaminoacridine fluorescent indicator with analyte molecules using density functional theory with dispersion correction // Nanotechnologies in Russia. — 2011. — V. 6. — Issue 5-6. — P. 298–302.

185. Hehre W. J., Ditchfield R., Pople J. A. Self–consistent molecular orbital methods. XII. further extensions of gaussian–type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. — 1972. — V. 56. — P. 2257–2261.

186. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self–consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // Chem.Phys. — 1980. — V. 72. — P. 650–654.

187. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2005. — V. 7. — P. 3297–3305.

188. Improta R., Ferrante C., Bozioc R., Barone V. The polarizability in solution of tetra-phenyl-porphyrin derivatives in their excited electronic states: a PCM/TD-DFT study // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2009. — V. 11. — P. 4664–4673.

189. Valiev R. R., Cherepanov V. N., Artyukhov V. Ya., Sundholm D.

Computational studies of photophysical properties of porphin, tetraphenylporphyrin and tetrabenzoporphyrin // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2012. — V. 14. — P. 11508–11517.
190. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. — 1995. — V. 14. — P. 1347–1363.
191. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2012. — V. 2. — P. 73–78.
192. Charaf-Eddin A., Planchat A., Mennucci B., Adamo C., Jacquemin D. Choosing a functional for computing absorption and fluorescence band shapes with TD-DFT // J. Chem. Theory Comput. — 2013. — V. 9. — P. 2749−2760.
193. Laurent A. D., Jacquemin D. TD-DFT benchmarks: A review // Int. J. Quantum Chem. — 2013. — V. 113. — P. 2019−2039.
194. Peverati R., Baldridge K. K. Implementation and Performance of DFT-D with Respect to Basis Set and Functional for Study of Dispersion Interactions in Nanoscale Aromatic Hydrocarbons // J. Chem. Theory Comput. — 2008. — V. 4. P. 2030–2048.
195. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. — 2005. — V. 105. — P. 2999–3093.
196. Chaudhari A., Khirade P., Singh R., Helambe S. N., Narain N. K., Mehrotra S. C. Temperature dependent dielectric relaxation study of tetrahydrofuran in methanol and ethanol at microwave frequency using time domain technique // J. Mol. Liquids. — 1999. — V. 82. — P. 245–253.
197. Johri G. K., Sharma R., Johri M., Saxena, S. Study of dielectric relaxation in 2,4-dimethyl substituted pyridine using microwave cavity spectrometer and time domain reflectometer // Proceedings of 14th International Conference on Dielectric Liquids. Graz (Austria). July 7–12. — 2002.
198. Petrenko T., Neese F. Analysis and prediction of absorption band shapes,

fluorescence band shapes, resonance Raman intensities, and excitation profiles using the time-dependent theory of electronic spectroscopy // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 127. — P. 164319.

199. Petrenko T., Neese F. Efficient and automatic calculation of optical band shapes and resonance Raman spectra for larger molecules within the independent mode displaced harmonic oscillator model // J. Chem. Phys. — 2012. — V. 137. — P. 234107.

200. Yurenev P. V., Kretov M. K.,Scherbinin A. V., Stepanov. N. F. Environmental broadening of the ctts bands: The hexaammineruthenium(ii) complex in aqueous solution // The journal of physical chemistry. A. Molecules, spectroscopy, kinetics, environment & general theory. — 2010. — V. 114, — Issue 49. — P. 12804–12812.

201. Kretov M. K., Iskandarova I. M., Potapkin B. V. etal. Simulation of structured t-4(1) —> (6)a(1) emission bands of Mn_2+ impurity in Zn_2SiO_4: A first-principle methodology // Journal of Luminescence. — 2012. — V. 132. — Issue 8. — P. 2143–2150.

202. Kretov M. K., Scherbinin A. V., Stepanov N. F. Simulating the structureless emission bands of Mn_2+ ions in $ZnCO_3$ and $CaCO_3$ matrices by means of quantum chemistry // Russ. J. Phys. Chem. A — 2013. — V. 87. — P. 245–251.

203. Gaussian 09, RevisionA.02, M. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene

M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J. Gaussian Inc. Wallingford CT, — 2016.

204. Pérez A. et al. Refinement of the AMBER force field for nucleic acids: improving the description of α/γ conformers // Biophysical Journal 92. — 2007. — V. 92. — P. 3817–3829.

205. Wang J., Wolf R. M., Caldwell J. W., Kollman P. A., Case D. A., Development and Testing of a General Amber Force Field // J. Comput. Chem. — 2004. — V. 25. — P. 1157–1174.

206. Bayly C. I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P. A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — P. 10269–10280.

207. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water // J. Chem. Phys. — 1983. — V. 79. — P. 926–935.

208. Darden T., York D. Pedersen L. Particle mesh Ewald: An N-log(N) method for Ewald sums in large systems // J. Chem. Phys. — 1993. — V. 98. — P. 10089–10092.

209. Miyamoto S. Kollman P. A. SETTLE: an analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models // J. Comput. Chem. — 1992. — V. 13. — P. 952–962.

210. Isborn C. M., Götz A. W., Clark M. A., Walker R. C., Martínez T. J. Electronic absorption spectra from MM and ab initio QM/MM molecular dynamics: environmental effects on the absorption spectrum of photoactive yellow protein // J. Chem. Theory Comput. — 2012. — V. 8. — P. 5092−5106.

211. Tao P., Schlegel H. B. A toolkit to assist ONIOM calculations // J. Comput. Chem. — 2010. — V. 31. — P. 2363–2369.

212. Kasha M., Rawls H. R., Ashraf El-Bayomi M. The exciton model in molecular spectroscopy // Pure Appl. Chem. — 1965. — V. 11. — P. 371–392.

213 . Barnett G. H., Hudson M. F., Smith K. M. Concerning meso-

tetraphenylporphyrin purification // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1975. — P. 1401–1403.

214. Arjunan V., Rani T., Varalakshmy L., Mohan S., Tedlamelekot F. DFT and ab initio quantum chemical studies on p-cyanobenzoic acid // Spectrochim. Acta A. — 2011. — V. 79. — P. 1449–1454.

215. Kononevich Yu. N., Meshkov I. B., Voronina N. V., Surin N. M., Sazhnikov V. A., Safonov A. A., Bagaturyants A.A., Alfimov M. V., Muzafarov M. A. Photophysical Properties of Alkoxysilyl Derivatives of Dibenzoylmethanatoboron Difluoride // Heteroat. Chem. — 2013. — V. 24. — P. 271–282.

216. Frank-Kamenetskiĭ M. D., Lukashin A. V. Electron-vibrational interactions in polyatomic molecules // Sov. Phys. Usp. — 1975. — V. 18. — P. 391–409

217. Chan C. K., Page J. B. Temperature effects in the time−correlator theory of resonance Raman scattering // J. Chem. Phys. — 1983. — V. 79. — P. 5234–5250.

218. Schomacker K. T., Bangcharoenpaurpong O., Champion P. M. Investigations of the Stokes and anti — Stokes resonance Raman scattering of cytochrome c // J. Chem. Phys. — 1984. — V. 80. — P. 4701–4717.

219. Scherer P. O. J., Seilmeier A., Kaiser W. J. Ultrafast intra — and intermolecular energy transfer in solutions after selective infrared excitation // Chem. Phys. — 1985. — V. 83. — P. 3948–3957.

220. Schomacker K. T., Champion, P. M. Investigations of spectral broadening mechanisms in biomolecules: Cytochrome — c // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84. — P. 5314–5325.

221. Lawless M. K., Mathies R. A. Excited–state structure and electronic dephasing time of Nile blue from absolute resonance Raman intensities // J. Chem. Phys. — 1992. — V. 96. — P. 8037–8045.

222. Myers A. B. Molecular electronic spectral broadening in liquids and glasses // Annu. Rev. Phys. Chem. — 1998. — V. 49. — P. 267–295.

223. Nenov A., Giussani A., Fingerhut B. P., Rivalta I., Dumont E., Mukamel S. Garavelli M. Spectral lineshapes in nonlinear electronic spectroscopy // Phys. Chem.

Chem. Phys. — 2015. — V. 17. — P. 30925–30936.

224. Freidzon A. Y., Valiev R. R., Berezhnoy A. A. Ab initio simulation of pyrene spectra in water matrices // RSC Adv. — 2014. — V. 4. — P. 42054–42065.

225. Rukin P. S., Freidzon A. Y., Scherbinin A.V. et al. Vibronic bandshape of absorption spectra of dibenzoylmethanatoboron difluoride derivatives: Analysis based on ab initio calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — V.17. — Issue 26. — P. 16997–17006.