

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и молекулярного моделирования (22.2) Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»
Центр фотохимии Российской академии наук

Научный руководитель: **Багатурьянц Александр Александрович**, доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты: **Медведев Эмиль Самуилович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Института проблем химической физики РАН, лаборатория теории элементарных процессов
Никитенко Владимир Роленович, доктор физико-математических наук, профессор, Национальный ядерный исследовательский университет «МИФИ», кафедра физики конденсированных сред
Григорьев Федор Васильевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, МГУ имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр, лаборатория вычислительных систем и прикладных технологий программирования

Защита диссертации состоится «15» ноября 2018г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.02 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП–1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.
E-mail: mnn@phys.chem.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/145602307/>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.Н. Матушкина

Общая характеристика работы

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 (DPAА) и Zn(II)-тетрафенилпорфирина (ZnTPP).
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 (DBMBF₂). 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 DPAА 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 DBMBF₂ 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 DBMBF₂ 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 ДРАА с молекулами аналитов приводит к 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 DBMBF₂ 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 в 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. Используются 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.

Содержание работы

Главе 1 представляет собой литературный обзор. Рассмотрены структуры–кандидаты на использование в оптических хемосенсорах:

— ДРАА, выраженные сольватохромные свойства которого позволяют использовать его производные в качестве детектора полярных органических молекул в флуоресцентных сенсорах [2,3].

— ZnTPP – кандидат на использование в оптических хемосенсорах, принцип которых основан на изменении флуоресценции квантовой точки (КТ) [4] при взаимодействии с хромофором, при комплексообразовании с аминами.

— DBMBF₂, принадлежащий к классу β-дикетонатов дифторида бора, которые характеризуются способностью образовывать интенсивно флуоресцирующие эксиплексы с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, ксилол). При этом максимум полос флуоресценции эксиплексов сдвигается в сторону длинных волн. Таким образом, величина сдвига, зависящая от электронно-донорной способности углеводорода, является критерием селективности.

— RHO–TAMRA — мульти-хромофорная система, класса фотоактивных материалов, в которых возможен перенос энергии при возбуждении.

Представлено современное использование DFT для исследования оптических свойств органических систем с учетом таких критериев, как:

- выбор функционала плотности
- учет дисперсионного взаимодействия
- выбор модели для описания окружения

а) континуальных (PCM, SMD).

б) гибридных QM/MM (и в частности ONIOM)

Отражено использование многомодовой гармонической модели Лакса для описания формы спектральной полосы:

$$I_{ab}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\Omega t) G_{ab}(t) dt \quad (1)$$

в котором характеристическая функция спектра поглощения имеет вид:

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

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega_j}{kT}} - 1}, \quad (3)$$

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

Для определения активных нормальных мод использовался анализ факторов Хуанга – Рис[6]:

$$S_j = \Omega_j \Delta Q_j^2 / 2\hbar. \quad (4)$$

Описаны механизмы однородного и неоднородного уширения. С использованием терминологии Франк–Каменецкого [7], где высокочастотные моды обозначены, как «жесткие», а низкочастотные, как «мягкие». Жесткие моды задают электронно-колебательную прогрессию, определяющую структуру спектра. Мягкие моды дают вклад в уширение полос, заданных жесткими модами. Для отдельного пика отвечающего жесткому колебанию квадрат дисперсии распределения интенсивности за счет одного мягкого колебания будет выглядеть следующим образом:

$$(\delta\nu_j)^2 = S_j \Omega_j c \hbar \frac{\Omega_j}{2kT} \quad (5)$$

Продемонстрирован вклад в структуру полосы, связанный с наличием конформеров. Спектр поглощения, где площадь каждой полосы нормализована на силу осциллятора f_{ab}^i соответствующего i -му переходу из состояния a в b задается как:

$$I^i(\Omega) = \sum_b f_{ab}^i I_{ab}^i(\Omega), \quad (6)$$

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

$$I(\Omega) = \sum_i \eta_i \sum_b f_{ab}^i I_{ab}^i(\Omega), \quad (7)$$

$$\eta_i = \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) / \sum_j \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right), \quad (8)$$

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

Описан анализ локализации натуральных орбиталей перехода (НОП), использованный для определения природы электронных переходов мультихромофорной системы.

Главе 2 содержит методику расчетов. Работа выполнена с использованием DFT-D и TDDFT. Набор программных пакетов, использованных в работе включает в себя: ORCA, GAMESS-US, Gaussian09D и Amber12.

При расчете энергий образования комплексов ДРАА использован метод DFT-D/B97-D/6-31G(d,p). Применение дисперсионной поправки при оптимизации комплексов требовалось для оптимального описания взаимодействия молекулы красителя и молекулы аналита.

Расчеты спектров свободного ZnTPP и его комплексов с аминами проводились с гибридными функционалами PBE0, B3LYP. Растворитель описывался в континуальной модели сольватации SMD. Применено приближение Тамма–Данкова (TDA).

Расчет формы полосы спектров поглощения DBMBF₂ и его производных с функционалом PBE0 ошибочно воспроизводил силы осцилляторов первых двух вертикальных переходов в производных DBMBF₂, поэтому использовались функционалы B3LYP и CAM-B3LYP (для которого хоть и переоценены энергии вертикальных переходов, но значения сил осцилляторов и относительные позиции пиков электронных переходов хорошо коррелируют с экспериментом).

Для расчетов оптически активных мод и формы полосы спектра поглощения RHO-TAMRA с окружением, представленным в виде ДНК, линкеров и растворителя, использована модель ONIOM (см. **Рис. 2**).

Составляющие ONIOM модели:

- QM часть: RHO-TAMRA, линкеры и молекулы воды с водородной связью с $-SO_3$ группой RHO и $-COO$ группой TAMRA (см. **Рис. 2 в**).
- Подвижная молекулярно-механическая (ММ) часть: ДНК и молекулы воды на расстоянии двух водных оболочек (около 7 Å, см. **Рис. 2 б**)
- Замороженная ММ часть: молекулы воды, не входящие в две вышеуказанные части, а также ионы натрия.

МД расчеты проведены в Amber12 со следующими параметрами:

- использованы силовое поле PARM99/BSC0 для ДНК и обобщенное силовое поле (GAFF) для RHO-TAMRA и линкеров
- заряды рассчитаны методом RESP/HF/6-31G(d)
- использована модель воды TIP3P
- для электронейтральности системы добавлены ионы Na^+
- для оценки электростатических взаимодействий использован метод Эвальда с радиусом обрезания 9 Å
- МД расчет траектории проводился на интервале в 60 нс

После расчета МД траектории расчет спектра проводили двумя способами:

- 1) вибронную структуру спектра поглощения моделировали в локальном минимуме с учетом мод ближайшего окружения
 - a. выбирали репрезентативную структуру, преобразуя ее в сферическую область вокруг хромофора с расстоянием до 30 Å от атомов RHO-TAMRA до молекул воды (для учета эффектов дальнего действия, см. **Рис. 2 а**)
 - b. оптимизировали ее геометрию в ONIOM с жестким критерием сходимости (методом DFT/CAMD-B3LYP/6-311(d,p) для QM

части), с электронным внедрением, учитывающим поляризацию волновой функции QM части MM средой.

- c. рассчитывали форму полосы в многомодовой модели Лакса.
- 2) спектр поглощения рассчитывали, как распределение энергий вертикальных переходов выбранных структур в континуальной модели РСМ
- a. выбирали структуры RHO-TAMRA с линкерами из МД траектории (400 образцов с шагом в 20пс), включая молекулы воды на расстоянии 2.5 Å вблизи анионных групп
 - b. отбирали структуры, используя анализ НОП
 - c. рассчитывали энергии вертикальных переходов методом TDDFT/CAM-B3LYP-D/PCM в континуальном окружении воды. с дальнейшим гауссовым уширением отдельных пиков.

В главе 3 представлены результаты расчетов.

Учет дисперсионной поправки при расчетах энергий образования комплексов ДРАА с молекулами аналитами

Методом DFT-D были получены энергии образования комплексов ДРАА с молекулами аналитами с учетом дисперсионной поправки. Показано, что недостаток учета дисперсионной поправки расчетах методом DFT/PBE0 приводит к тому, что энергии образования комплексов стэкинговых структур сравнимы с латеральными или чуть выше (разность энергий $\Delta E^{\text{лат}} - \Delta E^{\text{стэк}}$ 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 случае бензола на 6.2 ккал/моль). Именно учет дисперсионной поправки привел к увеличению веса стэкинговых структур.

Моделирование положения полос поглощения ZnТТР

На **Рис. 3** представлены результаты расчетов для интенсивной полосы Core и полосы Q(0-1) спектра поглощения ZnТТР в вакууме методом TDDFT/PBE0, а также в континуальной и супрамолекулярных моделях растворителя (дихлорметан).

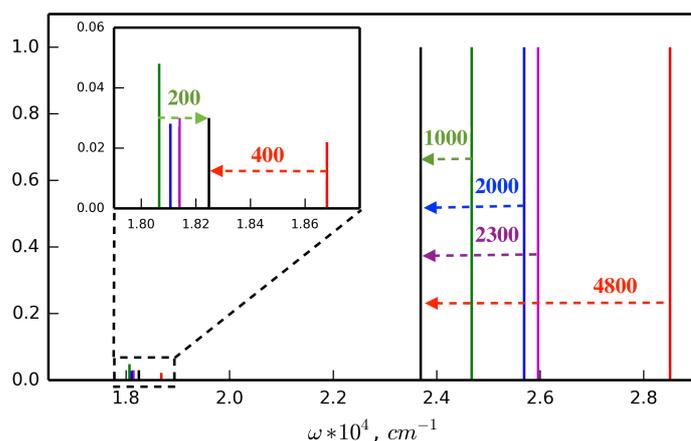


Рис. 3. Расчет энергий вертикальных переходов для интенсивной полосы *Soret* и полосы *Q(0-1)* спектра поглощения *ZnTPP* с учетом приближения *TDA* (красный) и без него (фиолетовый), с явным добавлением двух молекул дихлорметана (синий), в модели *SMD* (зеленый) эксперимент в дихлорметане (черный) Barnett G. H., Hudson M. F., Smith K. M. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1975. P. 1401-1403

Рассчитанная в вакууме полоса *Soret* сдвинута в синюю область относительно эксперимента на 4800 см⁻¹ в приближении *TDA* и на 2500 см⁻¹ без него. В длинноволновой области погрешность расчета меньше 400 см⁻¹.

Для расчета *Q* полосы *SMD* и супрамолекулярная (добавление 1-2 молекул 1,2-дихлорэтана в явном виде) модели описания среды дают значения энергий близких к экспериментальному ($\Delta E < 200$ см⁻¹).

Для расчетов положения пика полосы *Soret* учет растворителя методом *SMD* дает наименьшее отклонение от экспериментального спектра ($\Delta E = 1000$ см⁻¹) по сравнению с супермолекулярной моделью ($\Delta E = 2000$ см⁻¹). Таким образом, расчет спектров поглощения в растворах моделью *SMD* является наиболее оптимальным и использован для расчетов сдвига полосы *Q(0-1)* равное 700 ± 50 см⁻¹ при образовании комплексов *ZnTPP* со всеми исследуемыми аминами (аммиак, пиридин, метиламин, диметиламин), что коррелирует с экспериментальными значениями.

Спектроскопические особенности *DBMBF₂* в зависимости от положения заместителей

Орто- и мета-изомеры *DBMBF₂* (далее обозначены **o** и **m**, пара- обозначим **p**) могут иметь две различные ориентации по отношению к фенильному кольцу, приводящие к разному направлению и значениям дипольного момента молекулы. Обозначим их типами **a** (заместитель направлен на фрагмент *BF₂*) и **b** (заместитель

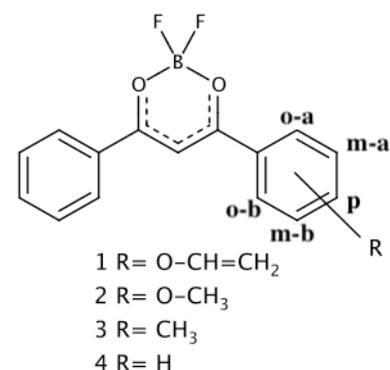


Рис. 4. химическая структура *DBMBF₂* и его заместителей

указывает на СН группу дикетоната). хромофор может достаточно свободно переходить между конформациями этих двух типов (см. **Рис. 4**).

Показано, что в диапазоне до 40000 см^{-1} для структур **4o-b** и **3o-b** и для обоих конформеров **4m** и **3m** существует два низколежащих электронных перехода с силой осциллятора больше 0.3. По сравнению с экспериментом для **4o** в расчетах структур **4o-a** и **3o-a** 2-ой переход является темным. Следовательно конформеры типа **a** структур **4o** и **3o** не дают значительного вклада в спектры поглощения, что согласуется с тем, что конформеры **a** лежат заметно выше **b** и термически недоступны.

Механизм уширения формы полосы: “мягкие” и “жесткие” моды. Для описания спектра поглощения хромофора рассмотрим вибронную структуру индивидуального пика электронного перехода (уравнение (2)) Используем модель мягких и жестких мод.

Производящую функцию (2) представим, как состоящую из множителей, отвечающих мягким и жестким колебаниям, и множителя, отвечающего бесфононному переходу:

$$G_{ab}(t) = e^{(i\Omega_0 t)} G_{hard}(t) G_{soft}(t) \quad (9)$$

По свойству Фурье преобразования спектр, отвечающий, производящей функции является сверткой от отдельных спектров мягких и жестких колебаний, сдвинутый на величину бесфононного перехода.

$$I(\omega) = I_{hard} I_{soft}(\omega - \Omega_0) = \int I_{hard}(\omega') I_{soft}(\omega - \Omega_0 - \omega') d\omega' \quad (10)$$

Построен спектр свободного DBMBF₂ (см. **Рис. 5**) с изображением вкладов 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 пик из полученных от вклада жестких мод (зеленые пики)

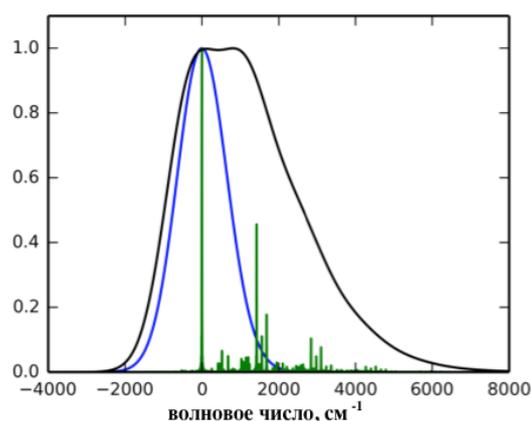


Рис. 5. Рассчитанный спектр поглощения DBMBF₂, $I(\omega)$ (черный) и его деконволюция на мягкую I_{soft} (blue) и жесткую I_{hard} (green) компоненты согласно уравнению (11). Для удобства исследования начало отсчета совпадает с 0-0 переходом

должно быть наложено уширение согласно вкладу мягких мод (синяя линия) и в итоге просуммировано (черная)).

Рассчитанный спектр от жестких мод представляет собой серии дискретных “линий”, в то время как спектр от мягких мод размыт и не имеет структуры. Интеграл по ω' можно свести к сумме по всем “линиям” I_{hard} :

$$I(\omega) = I_{hard}I_{soft}(\omega - \Omega_0) = \sum_{\omega'} I_{hard}(\omega')I_{soft}(\omega - \Omega_0 - \omega') \quad (11)$$

с положением “линий” заданных как

$$\omega' = \sum_{j \in hard} \omega' \Delta N_j \quad (12)$$

где ΔN_j изменение в числе заселенности j -ой моды. Каждая линия, соответствующая жесткой моде, уширяется распределением I_{soft} . Итоговая полоса $I(\omega)$ представляется как суперпозиция Франк-Кондоновских прогрессий самых активных жестких мод (1423 см^{-1} , 1560 см^{-1} , 1684 см^{-1}), “размытая” вкладом от мягких мод. Сдвиги атомов свободного DBMBF₂, отвечающие жестким модам — это характерные внутривибрационные колебания фенильных колец дикетонатного хромофора.

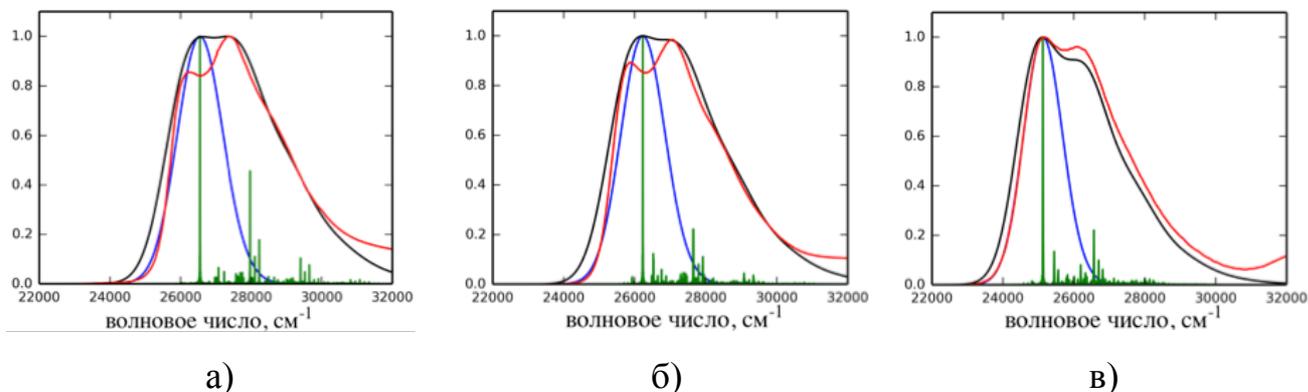


Рис. 6. Экспериментальный (красный) и рассчитанный спектр поглощения структур I (а), $2p$ (б), $4p$ (в) $I(\omega)$ (черный) и их разбиение на мягкую I_{soft} (синий) и жесткую I_{hard} (зеленый) компоненты. Рассчитанный спектр сдвинут соответственно на 3270 см^{-1} , 3330 см^{-1} , и 3350 см^{-1} для сравнения с экспериментальным.

Сдвиги атомов, соответствующие мягким модам имеют другой характер. Они выражены в движении фенильных колец из плоскости хромофора. Из анализа структур DBMBF₂ и его p изомеров (см. Рис. 6) можно сделать вывод, что структурообразующая мода не меняется при пара-замещении. Введение заместителя приводит лишь к перераспределению интенсивностей вибронных пиков.

Экспериментальный спектр структуры **4o** имеет два пика, соответствующих разным электронным переходам и разделенных на $\sim 3800 \text{ см}^{-1}$. Расчет для **4o** дает разность в $\sim 4800 \text{ см}^{-1}$. Найден только один низколежащий конформер **4o** (**4o-b**). Итоговый спектр — сумма двух индивидуальных полос поглощения, каждая из которых обладает своей вибронной структурой (см. **Рис. 7**).

С учетом факторов, влияющих на форму полосы (вибронная структура, наличие нескольких перекрывающихся полос от электронных переходов, наличие конформеров), построен спектр **4m**, у которого присутствуют два низколежащих устойчивых конформера с различием в энергии основного состояния в 1 ккал/моль. Каждый из них имеет два электронных перехода со своей вибронной структурой. Разность в энергиях между первыми двумя электронными переходами для двух конформеров различна ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ для конформера типа **a**, и $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ для типа **b**). Итоговый спектр — сумма с термическими весами спектров каждого конформера (см. **Рис. 8**).

Расчет формы полосы спектра поглощения родаминового гетеродимера РНО-ТАМРА присоединенного к ДНК.

Специфическое ковалентное присоединение хромофора к ДНК позволяет контролировать тип возможных конформаций гетеродимера. С

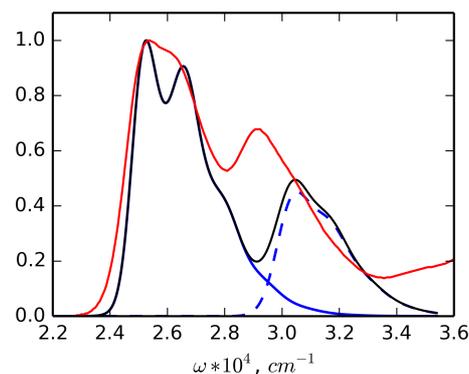


Рис. 7. Экспериментальный (красный) и рассчитанный (черный) спектры поглощения структур **4o-b** (синяя линия соответствует $1^{0\nu}$ пику **4o-b**, а синяя пунктирная линия — $2^{0\nu}$) Рассчитанный спектр сдвинут на 2540 см^{-1} для сравнения с экспериментом

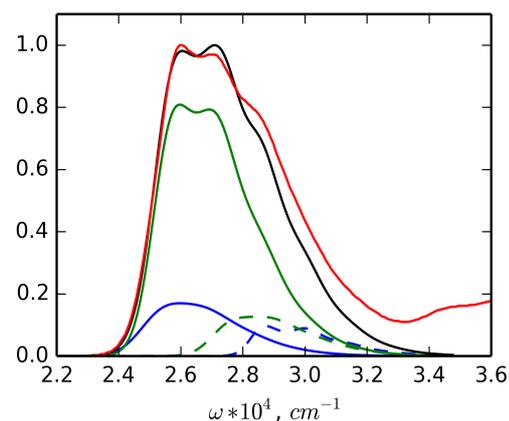


Рис. 8. Экспериментальный (красный) и рассчитанный (черный) спектры поглощения структур **4m** (синяя линия соответствует $1^{0\nu}$ пику **4m-a**, а синяя пунктирная линия — $2^{0\nu}$; зеленая линия соответствует $1^{0\nu}$ пику **4m-b**, а зеленая пунктирная линия — $2^{0\nu}$) Рассчитанный спектр сдвинут на 3270 см^{-1} для согласованности с экспериментальным

использованием МД моделирования с различными начальными условиями были получены два типа структур D1 и D2 (см. **Рис. 9**), демонстрирующих стабильность гетеродимерного комплекса на протяжении 60 нс траектории. Оба гетеродимера имеют одинаковую ориентацию фенильного заместителя на TAMRA с линкером, расположенным наружу от пространства между RHO и TAMRA. Это объясняется тем, что линкер на TAMRA стерически препятствует повороту фенильной группы.

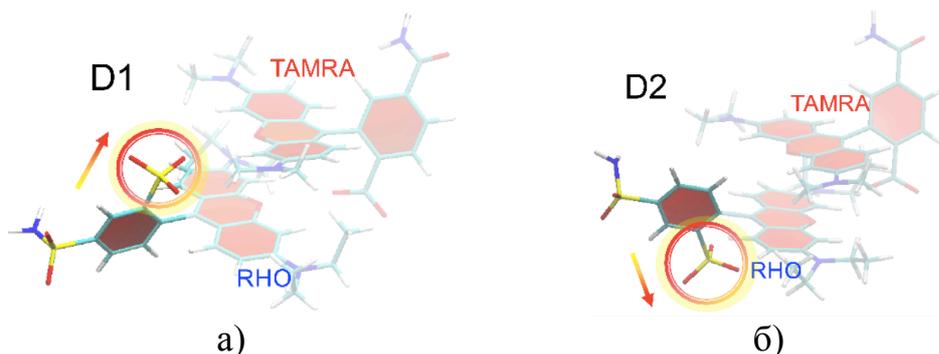


Рис. 9. Схематические структуры RHO-TAMRA с ориентацией фенильного заместителя у RHO: с орто-сульфогруппой, направленной внутрь а) D1 и наружу б) D2 по отношению к пространству между RHO и TAMRA.

Вдоль МД траектории D1, наблюдаются две равновесные структуры: D1A с почти параллельной ориентацией осей поляризации RHO и TAMRA ($\alpha = 21^\circ$) и D1B, с большим углом $\alpha = 35^\circ$ (см. **Рис. 10**).

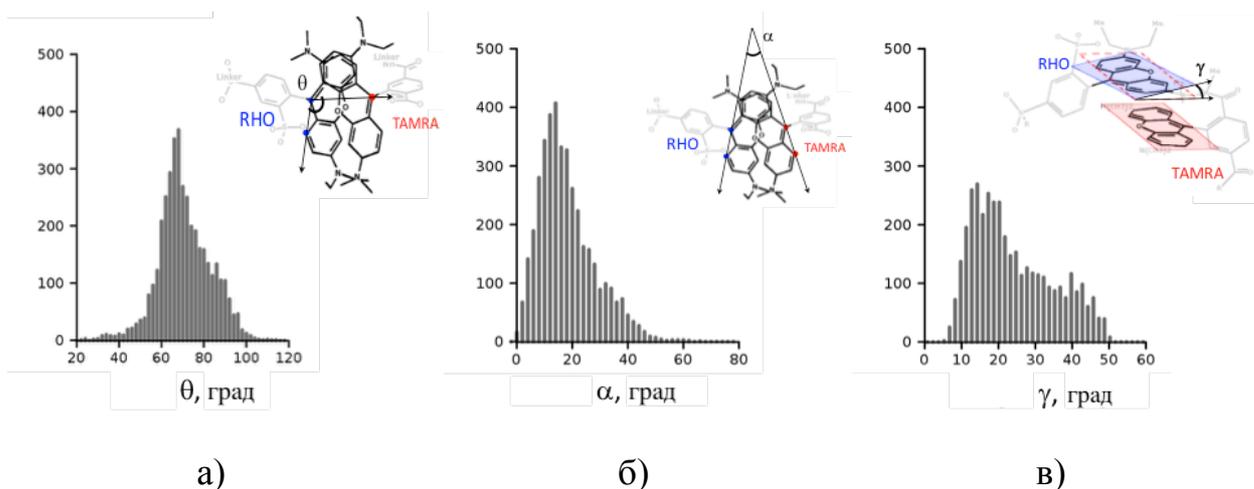


Рис. 10. Гистограммы распределения углов, характеризующих взаимную ориентацию RHO и TAMRA вдоль МД траектории 8 нс с шагом 2нс. (а) θ — угол, образованный поляризационной осью RHO и центром ксантенового фрагмента TAMRA (б) γ — угол между плоскостями ксантеновых фрагментов (в) α — угол между поляризационными осями RHO и TAMRA.

Энергетически выгодным является конформер D1A (на 8.0 ккал/моль по сравнению с D1B, ONIOM). Вдоль МД траектории ориентация D1A доминирует на траектории в 8 нс. В случае D2 относительная ориентация мономеров на всей траектории имеет схожий характер, отвечающий среднему распределению значений углов ($\alpha = 21^\circ$). Относительная энергия D2 выше, чем у D1A на 13.0 ккал/моль (в методе РСМ ~ 5 ккал/моль).

Природа возбужденных состояний. Интенсивные переходы в отдельно взятых мономерах включают $\pi\pi^*$ возбуждения с амино-групп, сопряженных с π -системой к π^* -орбиталям ксантенового фрагмента. В случае гетеродимера существует два низколежащих возбужденных состояния близких по энергии и разделенных энергетической щелью в 1290 и 2016 см^{-1} (для структур D1A и D1B соответственно). Натуральные орбитали перехода (НОП) для S_0 - S_1 и S_0 - S_2 переходов для D1A и D1B имеют характер, аналогичный НОП в отдельных мономерах (см. **Рис. 11**). У обоих 1^{ый} переход характеризуется локальным возбуждением на RHO, 2^{ой} — на TAMRA.

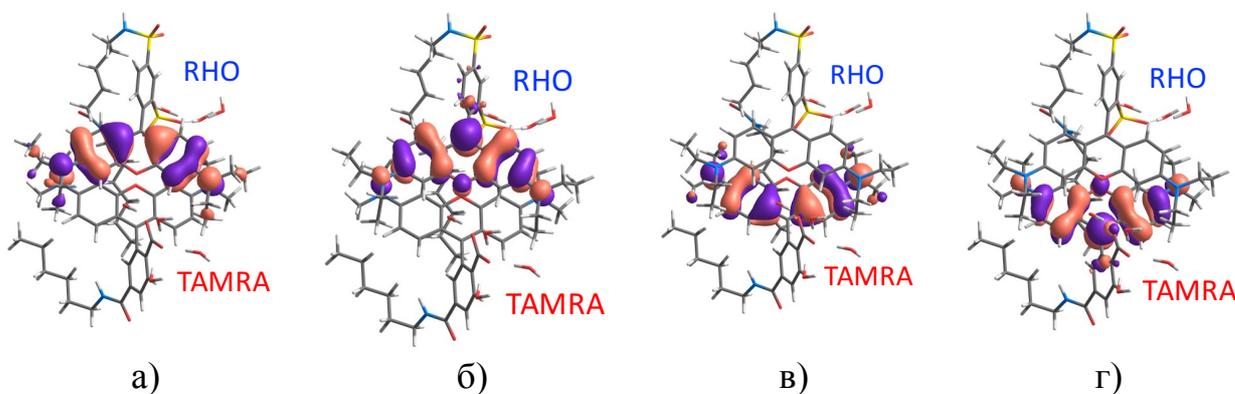


Рис. 11. Доминирующие пары натуральных орбиталей перехода для пар S_0 - S_1 (а, б) и S_0 - S_2 (в, г) переходов в D1A: а, в) – “дырочные”, (б, г) – “частичные”.

Относительные интенсивности двух переходов коррелируют с углом α между осями поляризации: наклонная ориентация мономеров в D1B выражается в разрешенности 1-ого перехода ($f_{01} / f_{02} = 0.95/1.50$). Для D1A и D2 с меньшим углом α , интенсивность 1-ого перехода меньше, но остается значительной : $f_{01} / f_{02} = 0.76/1.8$ и $0.70/1.84$. Тогда как для D1 и D2 в РСМ модели, где момеры в почти параллельной ориентации ($\alpha=3^\circ$ для D1, $\alpha=5^\circ$ для D2) 1^{ый} переход имеет меньшую интенсивность ($f_{01} / f_{02} = 0.57/1.94$ для D1

и 0.47/2.04 для D2). Уменьшение интенсивности связано с делокализованным характером переходов в случае параллельных структур. Вес основной НОП орбитали RHO $\omega_{01}=0.9-0.96$ в случае с присоединением к ДНК, и $\omega_{01} = 0.75$ в модели РСМ (параллельная структура). Данное изменение интенсивности хорошо согласуется с объяснением Каша для экситонной модели [8].

Описание формы полосы гетеродимера в гармоническом приближении.

Взаимодействие между мономерами RHO и TAMRA и сложной окружающей средой рассмотрено на уровне *ab initio*: частоты нормальных мод и градиенты возбужденных состояний вдоль нормальных координат рассчитаны с использованием ONIOM модели (TDDFT для QM части). Построены спектры поглощения, рассчитанные для D1A, D1B, D2 (см. Рис. 12). Основные моды, ответственные за вибронную структуру

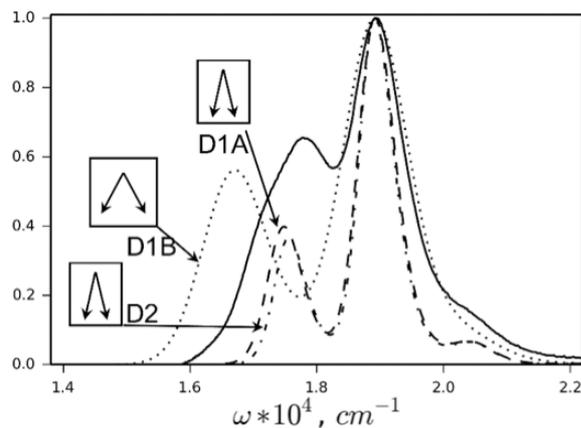


Рис. 12. Рассчитанные спектры RHO-TAMRA в ONIOM модели: D1A (пунктирная линия) и D1B (точечная) D2 (штрих-пунктирная). Схематически указаны углы между осями поляризации мономеров. Интенсивности каждого спектра масштабированы на максимум и сдвинуты для совпадения максимумов.

согласуются с аналогичными в мономерах: внутривалентные С-С-С валентные колебания ксантенового фрагмента, валентные С-Н колебания (1404 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} , см. Рис. 13 для D1B, D2 имеет схожий характер с D1A).

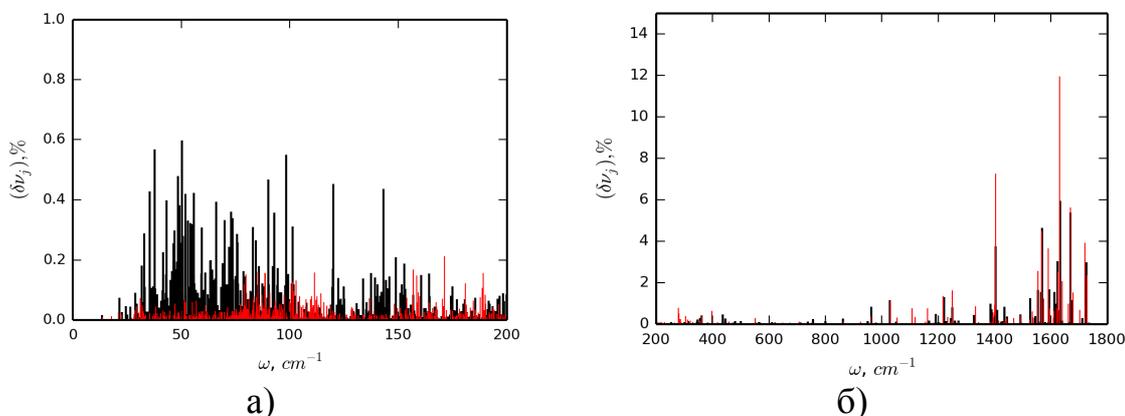


Рис. 13. Помодовые вклады в дисперсию полосы 1-ого перехода для конформеров (красный) D1A и (черный) D1B для низкочастотных “мягких” (а) и высокочастотных “жестких” (б) нормальных мод.

Эти колебания включают как моды, локализованные на каждом из мономеров, так и делокализованные на обеих частях гетеродимера.

Форма полосы конформера D1A уже по сравнению с экспериментальным спектром поглощения. Значительно увеличивается уширение полос S_0-S_1/S_0-S_2 в конформере D1B из-за гибкости структуры: большое количество “мягких мод” с частотой меньше 100 см^{-1} дают вклад в уширение профиля (большие факторы ХР по сравнению с D1A, см **Рис. 13**). Для этих мягких мод, гармоническое приближение может давать большие погрешности, поэтому вопрос влияния мягких мод системы на профиль спектра будет рассмотрен далее.

Моделирование формы полосы поглощения с использованием выборки вдоль МД траектории. МД моделирование при комнатной температуре (300К) позволяет лучше объяснить низко-частотные межмолекулярные колебания, связанные с изменением взаимной ориентации составляющих RHO-TAMRA. Ориентация мономеров определяет силу взаимодействия двух хромофоров и электронную структуру возбужденного состояния гетеродимера. Динамика взаимодействий низкочастотных мод, отвечающих изменениям ориентаций мономеров, связанных с поворотом этил-аминовых групп в RHO может являться причиной изменения весов конформеров D1A и D1B вдоль траектории.

В RHO-TAMRA присутствуют локальные возбуждения внутри каждого хромофора и возбуждения с переносом заряда между ними, которые могут играть важную роль в описании низколежащих возбужденных состояний. Так как НОП локализованы на каждом хромофоре, веса основных НОП переходов были использованы, как мера делокализации. Получены структуры с локализованными переходами с весом основных НОП $\omega > 0.8$ (69.0% от всей выборки), и делокализованными с весом $\omega < 0.8$ (6.25% от всей выборки). 1^{Be} электронные переходы в основном локализованы на RHO, а 2^{Be} — на TAMRA, аналогичная ситуация наблюдалась для расчета в РСМ и ONIOM для равновесных геометрий.

Анализ НОП показал, что для 23.75% структур 2^{ой} переход локализован на RHO, а 1^{ый} – на TAMRA, но имеет значительно меньшую интенсивность относительно 2^{ого}. Данная обратная локализация возможно происходит из-за сильного искажения геометрии вдоль МД траектории. Эти сильно искаженные структуры были убраны из выборки. 1% структур имеют состояния с переносом заряда между двумя низколежащими переходами. Они имеют характер делокализации отличный от других (также исключены из анализа). Для D2 анализ дал аналогичные значения, отобраны 70 структур из 100.

Форма полосы поглощения D1 построена для групп локализованных переходов (см. Рис. 14). Изменения в геометрии основного состояния RHO–TAMRA, ожидаемо, привели к дисперсии энергии и диполя момента перехода для S₀-S₁ и S₀-S₂ переходов. Параметр уширения для пиков 1^{ого} и 2^{ого} переходов взят 240 см⁻¹ и 247 см⁻¹ соответственно, согласно расчету спектра мягких мод для конформера D1A.

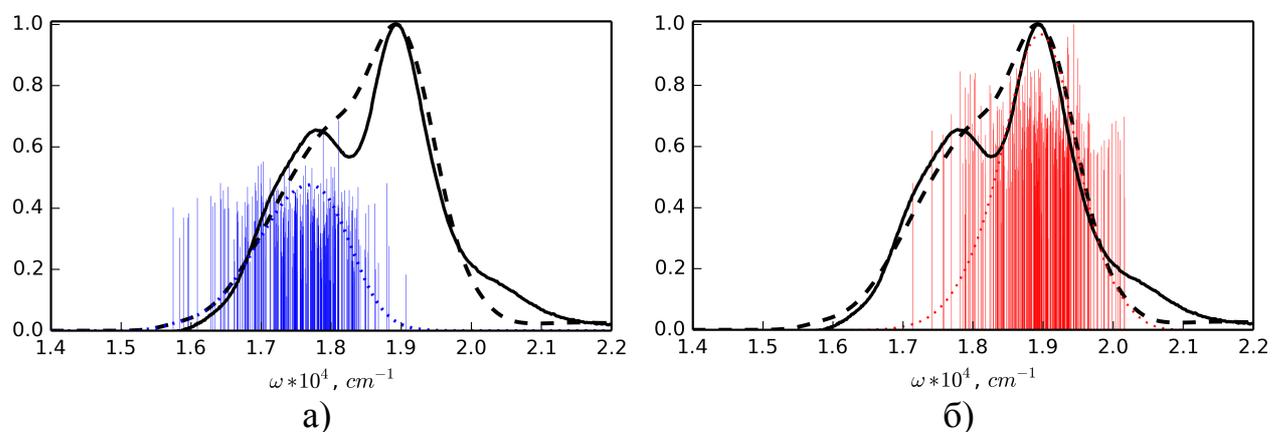


Рис. 14. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (черная пунктирная линия) формы полосы поглощения D1 вдоль МД траектории. Вклады S₀-S₁ (а) и S₀-S₂ переходов (б) — вертикальные линии (с характером локализации: на RHO, синий, TAMRA, красный) и их усреднения (пунктирные линии). Рассчитанный спектр сдвинут на 546 см⁻¹ для согласованности с экспериментальным.

Итоговая структура рассчитанного спектра с вышеописанной выборкой хорошо согласуется с экспериментальной, за исключением области с вибронным плечом: недооценена интенсивность высокочастотного “хвоста” 1^{ой} полосы и плеча 2^{ой}. Данное исключение объясняется выбранным подходом, в котором описываются только электронные переходы. Спектр по

структурам вдоль траектории для D2, имеет аналогичный характер и хорошо согласуется с экспериментом.

Природа высокой интенсивности первой полосы обусловлена большим значением дипольного момента перехода структур с реалистичной (вдоль траектории, с учетом присоединения к ДНК) ориентацией между составляющими гетеродимера, когда стерические эффекты окружающей среды влияют на геометрию основного состояния. Значительно большие относительные интенсивности 1-ого перехода наблюдались для большинства структур с локализованными переходами, что согласуется также для гетеродимеров, полученных в ONIOM расчете ($f = 0.76$ и 0.95 для D1A и D1B, соответственно).

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 Core 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 DBMBF₂ 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 DBMBF₂, 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 цитируемой литературы

1. Lax M. The Franck-Condon principle and its application to crystals // *J. Chem. Phys.* — 1952. — V. 20. — P. 1752–1760.
2. 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-diarylaminosubstituted acridines // *J. Mol. Struct.* — 2013. — V. 1053. — P. 79–88.
3. Sazhnikov V., Alfimov M. Rational design of optical chemosensor materials // *Chem. Eng. Trans.* — 2008. — V. 15. — P. 267–274.
4. 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.
5. 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 alkoxy silyl derivatives of dibenzoylmethanoboron difluoride // *Heteroatom Chem.* — 2013. — V. 24, — №. 4. — P. 271–282.
6. Huang K. Rhys A., Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres // *Proc. Roy. Soc.* — 1950. — V. 204. — P. 406–423.
7. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В. Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах // *УФН.* — 1975. — Т. 116. — С. 193–229.
8. Kasha M., Rawls H. R., Ashraf El-Bayomi M. The exciton model in molecular spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* — 1965. — V. 11. — P. 371–392.

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. 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. Impact factor: 4,123.
2. **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. Impact factor: 4,123.
3. **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. Impact factor: 1,084.
4. **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. — № 5-6. —P. 298–302. Impact factor: 1,084.

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций:

1. **Rukin P.S.**, Komarova K. G., Fresch B., Cipolloni M., Remacle F. Environment Effects on the Optical Properties of a Rhodamine Heterodimer-DNA Supramolecular Complex: A computational and Experimental Study // *Atomistic Simulation of Functional Materials (ASFM 2018).* — 2018. — P. 31.
2. **Rukin P.S.**, Komarova K. G., Remacle F. Absorption lineshape analysis within nuclear-ensemble approximation of the rhodamine heterodimer based on molecular dynamics in complex media // «*Atomistic Simulation of Functional Materials*» (ASFM-2017 Winter). — 2017. — P. 40.
3. **Rukin P.S.**, Fresch B., Komarova K. G., Remacle F. Absorption spectrum analysis of the rhodamine-tamra dimer based on molecular dynamics in complex media // «*Atomistic Simulation of Functional Materials*» (ASFM-2016 Spring). — 2016. — P. 22.
4. **Rukin P.S.**, Freidzon A.Ya, Scherbinin A.V., Bagaturyans A.A., Alfimov M.V. Theoretical study of absorption band shapes of dibenzoylmethanatoboron difluoride derivatives // «*Atomistic Simulation of Functional Materials*» (ASFM 2015-1). — 2015. — P. 9.
5. **Rukin P.S.**, Freidzon A.Ya, Scherbinin A.V., Bagaturyans A.A., Alfimov M.V. Theoretical study of absorption band shapes of dibenzoylmethanatoboron difluoride derivatives // *MPM (Modeling Photoactive Molecules)*, Nantes, France, 21-24 april, — 2015. — P. 64.
6. **Rukin P.S.**, Freidzon A.Ya, Scherbinin A.V., Bagaturyans A.A., Alfimov M.V. Theoretical study of absorption band shapes of dibenzoylmethanatoboron difluoride derivatives // *European Materials Research Society (E-MRS) 2014 FALL MEETING*, Warsaw University of Technology, Poland, 2014, — K.K.8.