

На правах рукописи



Чащихин Владимир Сергеевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ
ПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Багатурьянц Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Венер Михаил Владимирович**, доктор
физико-математических наук, профессор
кафедры квантовой химии Российского
химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева

Ветчинкин Андрей Сергеевич, кандидат
физико-математических наук, старший
научный сотрудник Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» февраля 2014 года в 15 часов 00 минут в
аудитории 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 при
Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу:
119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени
М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте ВАК: <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан «20» января 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 501.001.50, к.х.н.



Матушкина Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Разработка различных сенсорных устройств в настоящее время является одним из наиболее актуальных направлений исследований. Среди них особый интерес представляют оптические хемосенсоры – сенсоры, в которых выходным сигналом, свидетельствующим о присутствии аналита в среде, является какой-либо оптический сигнал (например, изменение положения или интенсивности спектров поглощения, испускания). Основной компонента данных устройств – молекула-индикатор, которая обычно представляет собой органический краситель или другое вещество, способное прочно адсорбироваться на различных носителях и изменяющее свои спектральные характеристики при взаимодействии с аналитами. Молекула-индикатор вместе с её окружением, образует рецепторный центр (РЦ). Оптические сенсоры широко применяются в экологическом контроле, биомедицинских целях и в промышленности для контроля воздушной среды производственных помещений. Отличительной особенностью оптических сенсоров является возможность детектирования предельно низких концентраций молекул-аналитов и простота регистрации аналитического сигнала.

При проектировании сенсорного материала для оптических хемосенсоров необходимо знать характеристики взаимодействия аналитов с РЦ и возникающие при данном взаимодействии изменения спектральных полос. Такие характеристики материала можно предсказать, используя методы компьютерного моделирования.

Целями настоящей работы являлись: (1) разработка детальной методики многомасштабного атомистического моделирования материалов для оптических хемосенсоров, содержащих РЦ на основе органического красителя и силикагеля; (2) расчет адсорбционных и оптических свойств моделируемых РЦ; (3) анализ на этой основе сенсорных свойств соответствующих материалов.

В соответствии с целями диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка кластерных моделей поверхности аморфного силикагеля и адсорбированных на ней красителей и аналитов.

2. Разработка моделей наноразмерных пор пористых кремнеземов (немодифицированных и модифицированных привитыми группами) и адсорбированных в них красителей и аналитов.

3. Построение моделей РЦ на основе органических красителей 9-дифениламиноакридина (ДФАА) и флуоресцеина в разных зарядовых состояниях, адсорбированных на наночастицах силикагеля.

4. Расчет спектров поглощения РЦ ДФАА/силикагель и флуоресцеин/силикагель и влияния на них взаимодействия с аналитами.

5. Сравнительная оценка адсорбционной способности немодифицированной и модифицированных поверхностей пористого кремнезема МСМ-41 в отношении ряда аналитов путем расчета свободных энергий Гиббса образования их комплексов с поверхностью силикагеля.

Научная новизна

1. Разработаны кластерные модели РЦ ДФАА/силикагель, которые позволяют рассчитывать с удовлетворительной точностью необходимые физико-химические и оптические свойства красителя адсорбированного в пористых силикагелях.

2. Для неструктурированных и мезоструктурированных пористых кремнеземов с применением методов классической молекулярной динамики (МД) и механики, квантовой химии и термодинамического интегрирования (ТИ) рассчитаны адсорбционные свойства по отношению к различным аналитам и красителям.

3. Разработана детальная методика теоретического расчета положений максимумов и уширений полос спектров поглощения красителей ДФАА и флуоресцеина с учетом их ближайшего окружения на поверхности силикагеля

(включая выбор метода, уровня приближения и модели РЦ), которая обеспечивают хорошее согласие с известными экспериментальными данными.

Практическая значимость

Предложенные методы компьютерного моделирования сенсорных материалов могут быть применены для исследования новых функциональных материалов для использования в оптических сенсорах, что значительно сокращает затраты времени, сил и материальных ресурсов на проведение дорогостоящих экспериментов.

Созданные программы построения поверхностей и пор силикагеля могут широко использоваться для моделирования структур пор и поверхностей различных пористых и аморфных материалов и в настоящее время применяются сотрудниками ЦФ РАН для моделирования биосенсорных материалов (в рамках работ по контрактам министерства образования и науки РФ, соглашение № 8031, РФФИ проект 13-03-12423).

Результаты данной работы могут быть использованы в различных научных коллективах, занимающихся моделированием структур, оптических и адсорбционных свойств органических красителей и силикагелей, а так же разработкой оптических сенсорных материалов. В частности, в Центре Фотохимии РАН (Москва), Институте общей и неорганической химии РАН им Н.С. Курнакова (Москва), на Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва), Институте неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева (Новосибирск), Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка).

На защиту выносятся:

1. Кластерные модели адсорбционных комплексов органических молекул в аморфном силикагеле.
2. Модели РЦ на основе красителя, адсорбированного в порах силикагеля и в мезоструктурированном аморфном кремнеземе МСМ-41.

3. Методика расчета формы бесструктурных полос спектра поглощения РЦДФАА/силикагель на основе подхода С.И. Пекара по данным квантовохимических DFT-D и TDDFT расчетов.

4. Методика расчета формы полосы поглощения органического красителя, адсорбированном в мезопористом кремнеземе MCM-41 по данным расчетов методами МД и квантовой химии (TDDFT, CASSCF и XMCQDPT).

5. Результаты расчетов модельных структур адсорбционных комплексов ДФАА/силикагель, аналит/силикагель, аналит/MCM-41, аналит–ДФАА/силикагель и флуоресцеин/MCM-41 и их оптических свойств, а также обобщения полученных результатов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийской школе-семинаре ФИЗХИМИЯ-2010, Москва, 2010, а также на международных конференциях: TNT2011, Тенерифе, Испания, 2011; TRNM, Леви, Финляндия, 2012; Modeling & Design of Molecular Materials, Вроцлав, Польша, 2012; E-MRS 2012 fall meeting, Варшава, Польша, 2012; 27th Molecular Modelling Workshop 2013, Эрланген, Германия, 2013.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 научных печатных работ (4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, и 6 тезисов в сборниках международных и всероссийской конференциях).

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы (177 наименований). Диссертация изложена на 129 страницах печатного текста, включая 38 рисунков и 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, и дается ее краткая характеристика. Формулируются цели работы и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена краткому литературному обзору экспериментальных и теоретических данных, относящихся к тематике настоящего диссертационного исследования. Рассмотрены структурные, физико-химические и оптические свойства органических красителейДФАА и флуоресцеина, силикагелей, а также теоретические методы, используемые для их исследования.

В качестве сенсорных молекул были выбраны красители:ДФАА и флуоресцеин (Рис. 1), адсорбированные на кремнеземных матрицах.

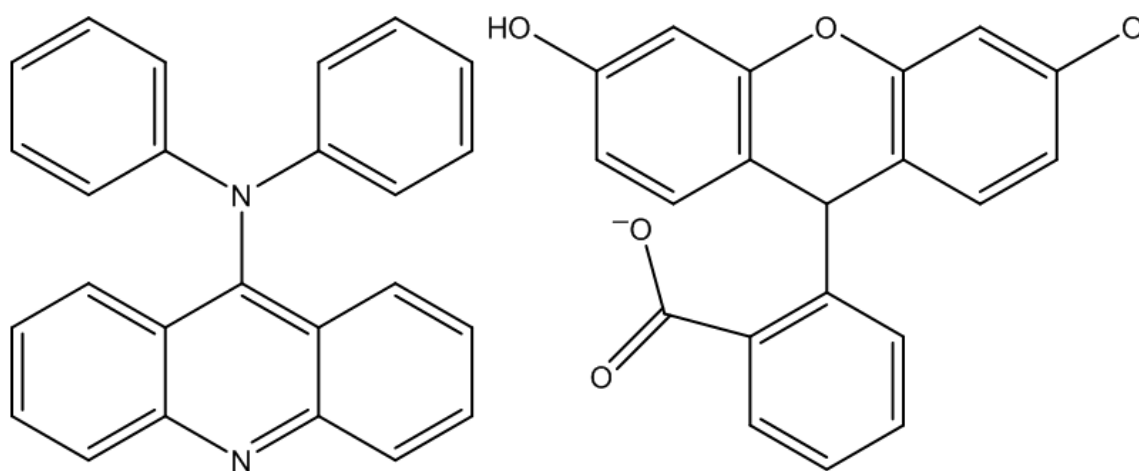


Рис. 1. Структуры красителейДФАА (слева) и флуоресцеина (справа, моноанионная форма).

КрасительДФАА был синтезирован в Центре Фотохимии РАН и был экспериментально исследован в качестве индикатора для оптических химических сенсоров. Флуоресцеин широко используется в качестве флуоресцентного индикатора для многих приложений. В зависимости от рН среды флуоресцеин может существовать в разных протолитических формах: катионной, нейтральной, моно- и дианионной. В водном растворе, а также на силикагеле, преобладающими формами флуоресцеина являются дианионная и

карбоксилатная моноанионная формы, которые имеют наибольшую интенсивность полос поглощения и флуоресценции.

В качестве матрицы для красителей-индикаторов очень часто используют силикагели.

Процесс получения пористого силикагеля может быть теоретически описан в рамках различных компьютерных моделей. Изменение условий синтеза (таких как температура, pH и др.) для достижения желаемой структуры можно учесть достаточно просто при использовании методов атомистического моделирования, тогда как в реальных экспериментах для этого требуется много времени и ресурсов.

Далее, в первой главе приводится краткое описание и сравнение используемых в работе атомистических методов многомасштабного моделирования структуры и свойств РЦ: квантовохимических методов теории функционала плотности (DFT и DFT-D), теории функционала плотности с зависимостью от времени (TDDFT), неэмпирических методов самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASCCF), теории возмущения Мёллера – Плессета (MP) и др., а также методов классической МД и молекулярной механики (ММ) в сочетании с генетическим алгоритмом (ГА), используемым для поиска глобального минимума энергии молекулярного комплекса [1].

Вторая глава посвящена построению различных кластерных моделей поверхности силикагеля и расчету энергии связи молекул аналитов и красителя с кластерами силикагеля.

Для построения модели РЦ вначале была использована простейшая модель силикагеля SiH₃OH (кластер Si1). Комплекс ДФАА/Si1 строили, образуя Н-связь между атомом азота акридинового фрагмента красителя и силанольной группой молекулы SiH₃OH (атом азота дифениламинового фрагмента стерически недоступен). Далее, кластер расширяли путем последовательного замещения атомов Н –Si(OH)₃-группами (кластеры SiN, где N – число атомов Si

в кластере) и рассчитывали энергию взаимодействия красителя с кластером силикагеля методом DFT-D с непосредственным учетом поправки на дисперсионное взаимодействие (B97-D/6-31G(d,p)). Было найдено, что энергия взаимодействия кластера с красителем сходится к постоянному значению.

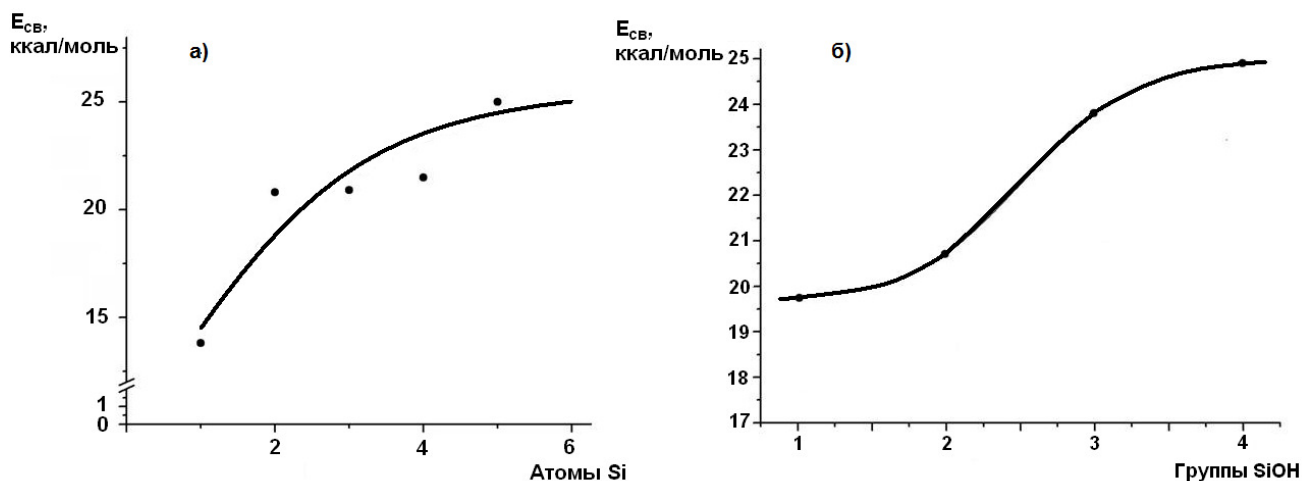


Рис. 2. Средняя энергия межмолекулярного взаимодействия ДФАА и силикагельных кластеров Si1 – Si6: а) в зависимости от количества атомов кремния в кластере и б) силанольных групп, доступных для взаимодействия с красителем.

Исследование зависимости рассчитанных значений энергии связи от числа силанольных групп на активной поверхности силикагельного кластера показало, что кластер должен включать порядка 10 силанольных групп, причем 4 гидроксильные группы должны непосредственно взаимодействовать с красителем (Рис. 2). Кластер необходимого размера строили методом МД с использованием реакционных потенциалов взаимодействия путем отжига суперячейки α -кварца и дальнейшим вырезанием аморфного SiO_2 кластера $\text{Si}_{10}\text{O}_{11}(\text{OH})_{18}$ (далее Si10) из полученной структуры.

Для анализа результатов нами был рассмотрен кластер бóльшего размера $\text{Si}_{20}\text{O}_{27}(\text{OH})_{29}$ (далее, Si20), вырезанный из структуры аморфного силикагеля, построенной ранее [2] с использованием других потенциалов взаимодействия. Все оборванные («висячие») связи атомов кислорода в вырезанном кластере, терминировали атомами водорода. Далее были построены модели комплексов кластеров Si10 и Si20 с красителем ДФАА. Структуры полученных комплексов изображены на Рис. 3.

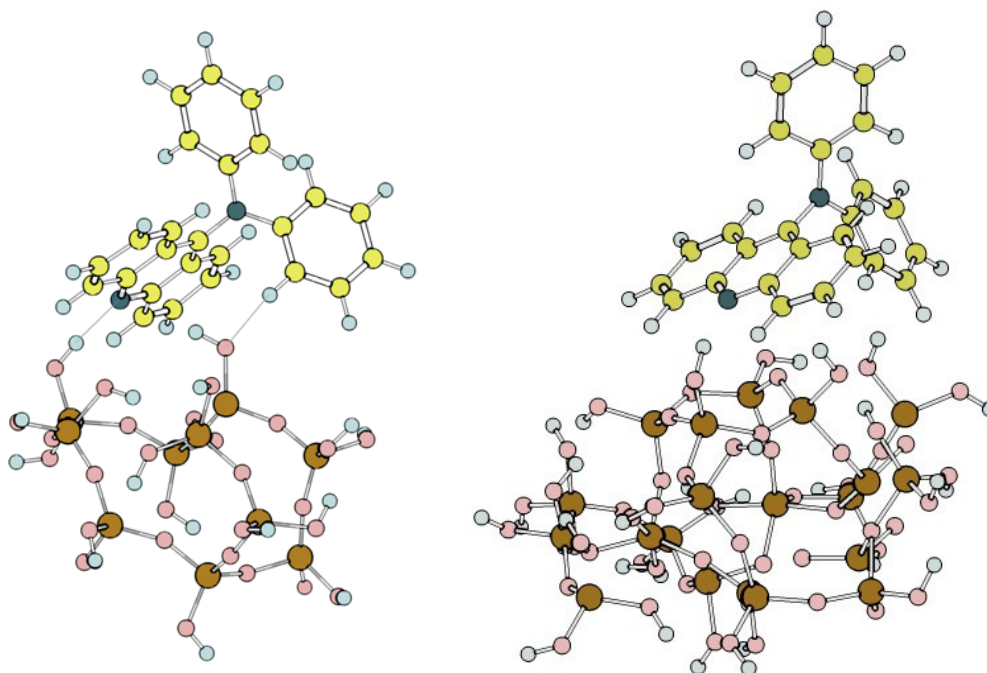


Рис. 3. Структуры комплексов ДФАА/Si10 (слева) и ДФАА/Si20 (справа).

На полученных кластерах (Si10, Si20) была исследована адсорбция молекул аналитов. Рассмотрена только одна позиция адсорбции на кластере Si10 и две возможные позиции адсорбции для аналита на кластере Si20: одна в отсутствии (позиция 1), вторая в присутствии красителя (позиция 2). Полученные значения энергии адсорбции приведены в таблице (Таблица 1).

Таблица 1. Энергии связи ($E_{св.}$, ккал/моль) аналитов и красителя с кластерами Si10 и Si20, рассчитанные в приближениях B97-D/6-31G(d,p) и B97-D/PVTZ(d).

Адсорбент	Si10		Si20 (позиция 1/позиция 2)	
	6-31G(d,p)	PVTZ(d)	6-31G(d,p)	PVTZ(d)
H ₂ O	10,0	8,5	10,8 (9,9 ^a)/9,5	9,2/7,9
NH ₃	16,6	13,5	12,0 (9,4 ^a)/12,6	11,0/11,4
C ₂ H ₅ OH	10,3	8,7	9,7 (9,1 ^a)/8,7	8,8/7,9
(CH ₃) ₂ CO	13,9	11,9	15,8 (13,9 ^a)/15,2	14,6/14,1
ДФАА	24,9	21,6	30,6 (33,4 ^a)/32,0 ^b	27,5/29,1 ^b

^a значения, рассчитанные с диффузными sp функциями

^b рассчитанные для комплекса NH₃-ДФАА/Si20

Краситель гораздо прочнее адсорбируется на поверхности наночастиц аморфного силикагеля, чем аналиты, причем энергия адсорбции возрастает с увеличением размера частиц. Поэтому аналиты не будут вытеснять краситель с

поверхности частиц, так что сенсоры на основе адсорбированных красителей типа ДФАА будут обладать достаточной химической стойкостью к парам анализируемых веществ.

Третья глава посвящена моделированию пористых кремнезёмов и расчету их адсорбционных свойств. Были рассмотрены модели пористых кремнезёмов двух типов: неструктурированные гидрофильные (~ 7 ОН/нм²) силикагели с порами различного диаметра, а также гидрофобные (~ 2 ОН/нм²) мезоструктурированные кремнезёмы МСМ-41 с различной поверхностной модификацией.

Модели неструктурированных пор строили путем вырезания из ранее полученной структуры аморфного SiO₂ пор цилиндрической формы различного диаметра (1,2, 1,4, 1,6, 1,8 и 2,5 нм). В полученных моделях пор адсорбировали краситель ДФАА. Далее, в рамках упрощенной модели с учетом лишь ближайшего окружения красителя методом DFT (revPBE/6-311G) оценивали энергию адсорбции ДФАА в порах силикагеля. На Рис. 4 представлены этапы построения моделей наноразмерных пор силикагеля с адсорбированным в них красителем.

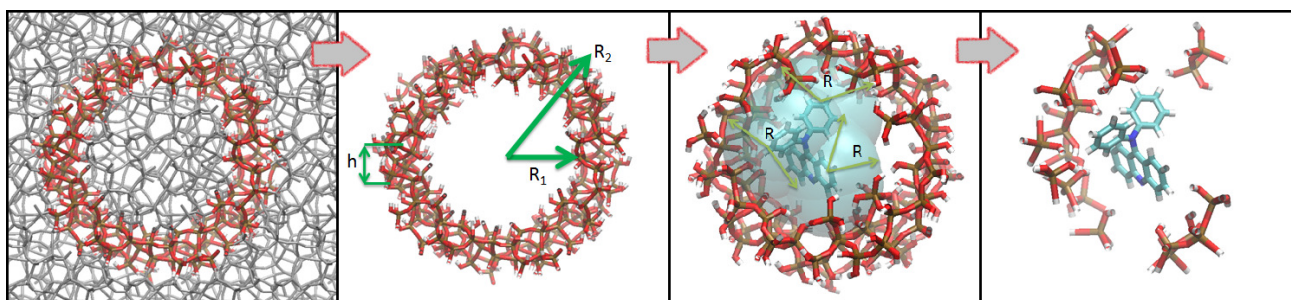


Рис. 4. Этапы моделирования структуры ДФАА в порах: 1) отжиг альфа кварца, 2) вырезание цилиндрической поры ($h = 2$ нм, $R_1 = 0,7 - 1,5$ нм, $R_2 = 1 - 1,8$ нм), 3) адсорбция красителя с использованием ГА и метода ММ; 4) расчет структуры (методом DFT), включающей в себя все атомы красителя ДФАА и силанольные группы, находящиеся на расстоянии не более 0,3 нм от молекулы красителя.

Так как полученные модели пор силикагеля отвечают гидрофильной поверхности (высокая степень гидроксирования ~ 7 ОН групп на нм²), было исследовано влияние на адсорбцию красителя присутствия различного количества воды в порах вплоть до одного монослоя (максимальное удаление

$\sim 3 \text{ \AA}$). Монослой воды наносили путём последовательного применения ГА с использованием метода ММ и силового поля MMFF94. В полученные структуры пор с адсорбированной в них водой адсорбировали краситель ДФАА и рассчитывали энергию его адсорбции (методика адсорбции красителя и расчета энергии связи аналогична представленной на Рис. 4). По полученным данным были построены зависимости энергии адсорбции от диаметра поры и количества в них воды. Рассчитанные зависимости представлены на Рис. 5.

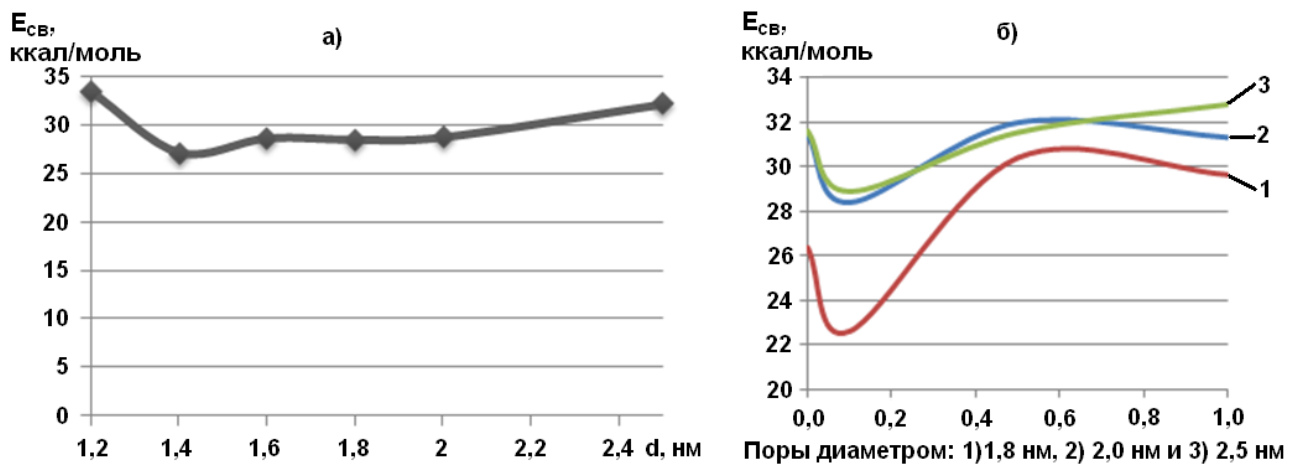


Рис. 5. а) Энергия связи красителя с силикагелем в зависимости от диаметра поры; б) энергия адсорбции красителя в порах в зависимости от количества предварительно адсорбированных в них молекул воды (1,0 – монослой воды).

На основе исследования адсорбции в порах был сделан вывод о том, что энергия и положения адсорбции молекулы красителя в порах с диаметром, превышающим 2,5 нм, хорошо описываются кластерной моделью, а наличие воды в порах, даже в небольшом количестве, влияет на адсорбцию красителя.

Кроме того, были построены модели пористых кремнезёмов с низкой степенью гидроксильирования (2,0 ОН-групп на нм^2), моделирующих мезопористый кремнезём MCM-41. Рассмотрены как структуры немодифицированного кремнезёма ($\text{ОН}_{\text{пов.}}$), так и структуры кремнезёма, модифицированного фенильными ($\text{Ph}_{\text{пов.}}$) и аминопропильными ($\text{Am}_{\text{пов.}}$) группами.

Мезопористая гексагональная пора была вырезана из структуры аморфного SiO_2 таким же образом, как и в случае цилиндрических пор. Далее, степень гидроксильирования поверхности была уменьшена до 2,0 ОН/ нм^2 ,

используя последовательную процедуру случайного удаления близко расположенных (способных образовывать водородные связи) OH-групп и атомов водорода, замещением оборванных связей Si-O-Si фрагментам, а также релаксацией системы методом ММ (силовое поле MMFF94).

Для сокращения времени расчетов 2500-атомная модель поры была поделена на 4 кластера (~ 700 атомов). Структуры модели поры и некоторых кластеров, а также модифицирующих групп приведены на Рис. 6.

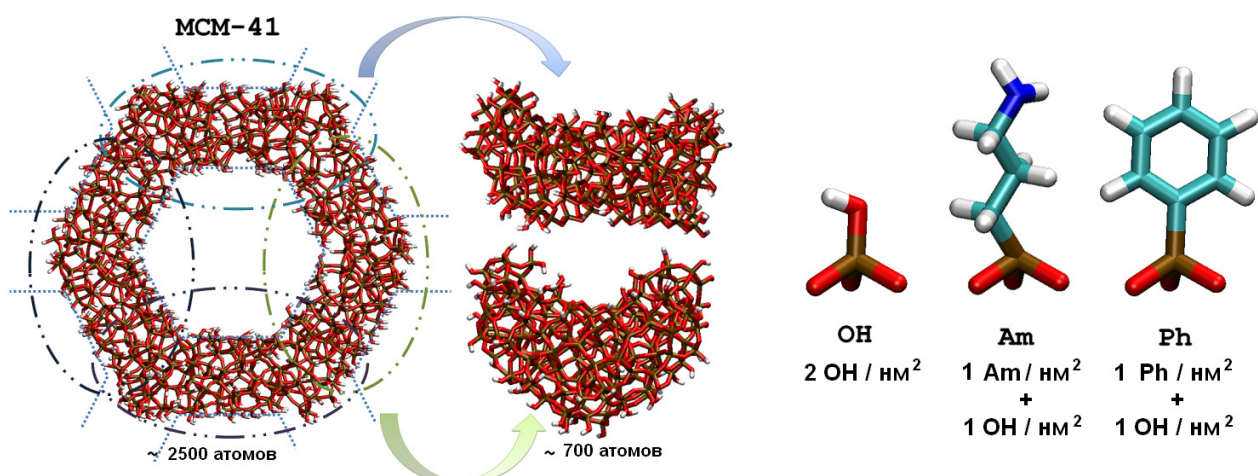


Рис. 6. Модель MCM-41; расчетные кластеры; поверхностные модификаторы.

Для оценки адсорбционной способности различных аналитов была рассчитана свободная энергия Гиббса адсорбции. Для квантовохимического расчета энергии Гиббса необходимо найти колебательные частоты системы, т.е. гессиан полной энергии системы в геометрии соответствующему минимуму энергии. Данный расчет даже в приближении DFT является достаточно ресурсоемким для систем, включающих порядка 100-150 атомов. Так как использовать данный подход для расчета большого количества систем не представляется возможным, для вычисления Гиббсовской свободной энергии адсорбции (ΔG) был использован метод ТИ в сочетании с методом МД для расчета динамических траекторий. В расчетах была применена оригинальная схема термодинамического цикла, предложенная Ф. Григорьевым [3], изображенная на Рис.7.

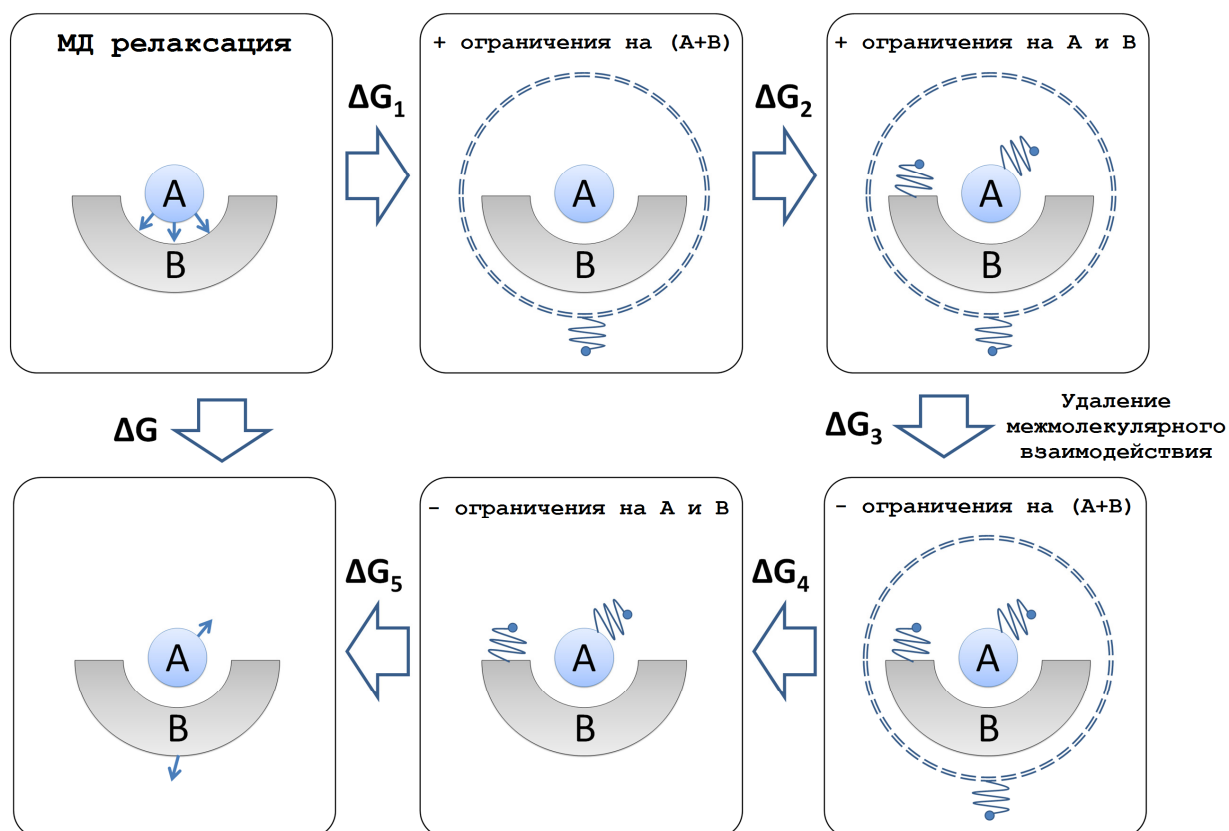


Рис.7. Схема термодинамического цикла.

Для верификации алгоритма расчета энергии Гиббса был использован неэмпирический метод G3B3, реализованный в программе Gaussian03. Метод G3B3 требует достаточно больших вычислительных ресурсов. Поэтому для расчетов была выбрана система с аммиаком, так как аммиак при адсорбции на силикагеле в основном взаимодействует с одной гидроксильной группой. В свободной энергии адсорбции была также учтена поправка на размер кластера силикагеля, рассчитанная как разность энтальпийных и энтропийных вкладов в свободную энергию адсорбции аммиака с кластерами силикагеля для систем, включающими 87 атомов и 19 атомов в приближении B3LYP/6-31(d) ($\delta(\Delta G_{DFT}) = \Delta G_{DFT(87)} - \Delta G_{DFT(19)} = \delta H - \delta S = 0,5$ ккал/моль). На Рис. 8 представлены системы, рассчитанные в приближении МД, DFT, и G3B3.

Для того чтобы уменьшить влияние неоднородностей системы, а также уменьшить погрешность вычислений, связанную с различиями траекторий диссоциации молекул с поверхности силикагеля, для выбранной системы было выполнено 8 независимых расчетов ΔG , начальная геометрия каждого из которых была сгенерирована независимым запуском генетического алгоритма.

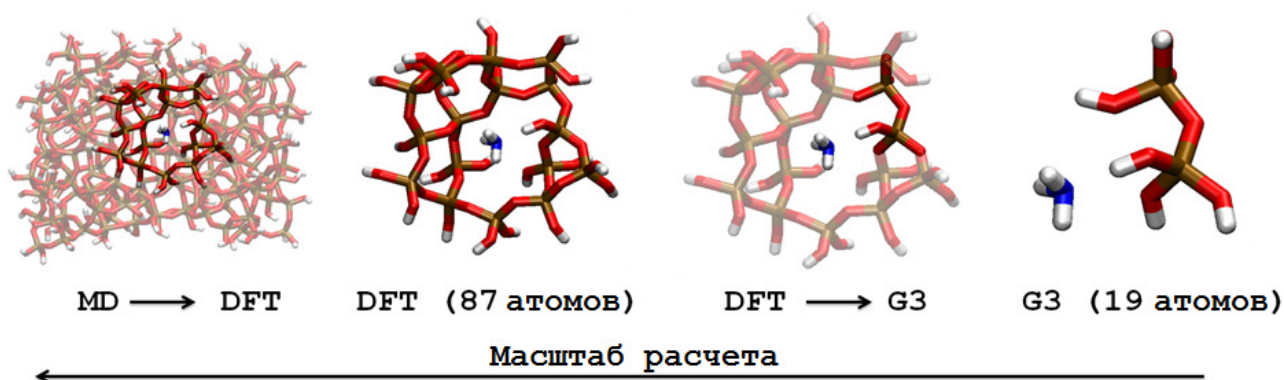


Рис. 8. Структуры комплексов предназначенных для МД, DFT и G3 расчетов.

Среднее значение ΔG комплексообразования молекулы аммиака с одной гидроксильной группой МСМ-41 получилось равным $-1,27$ ккал/моль, что очень хорошо согласуется со значением, рассчитанным неэмпирическим методом $\Delta G_{G3B3+\delta} \sim -1,3$ ккал/моль.

С использованием описанного выше подхода ТИ/МД были рассчитаны значения ΔG адсорбции на модифицированных и немодифицированных поверхностях кремнезема для ряда аналитов (ацетон, аммиак, вода, кадаверин, путресцин, индол, скатол и метиламин, Таблица 2).

Таблица 2. Результаты расчетов свободной энергии Гиббса адсорбции аналитов на МСМ-41, усредненные по трем независимым расчетам на каждом из 4 кластеров, ккал/моль.

Аналит	Ацетон	Аммиак	Вода	Кадаверин	Путресцин	Индол	Скатол	Метиламин
ОН _{пов.}	-5,2	-1,9	-2,3	-9,5	-8,8	-8,0	-7,3	-3,7
Ph _{пов.}	-4,3	-1,8	-2,3	-7,4	-5,7	-5,8	-6,5	-3,1
Am _{пов.}	-3,6	-1,5	-2,2	-6,7	-6,5	-6,3	-7,8	-2,5

Рассчитанное значение ΔG адсорбции ацетона из газовой фазы на немодифицированной поверхности ($-5,2$ ккал/моль) хорошо согласуется с экспериментальным значением ($-4,43$ ккал/моль). Стоит отметить, что рассчитанные значения ΔG для схожих аналитов, таких как индол и скатол или кадаверин и путресцин, изменяются по-разному при переходе от одной модификации поверхности к другой. Эти различия в поведении аналитов на различных поверхностях кремнезема можно использовать для селективного детектирования указанных, весьма химически схожих соединений.

В четвертой главе приведены результаты исследования спектров поглощения рецепторных центров ДФАА/силикагель и флуоресцеин/МСМ-41, а также влияние молекул аналитов на данные спектры.

В качестве модели рецепторного центра ДФАА/силикагель, использован кластер Si10 с адсорбированным на нем красителем. Были найдены наиболее энергетически выгодные положения адсорбции аналитов на красителе в комплексе ДФАА/Si10 (DFT-D/PBE0/6-31G(d,p)). В них аналиты взаимодействуют с атомом Н акридинового фрагмента. Данные положения хорошо воспроизводятся расчетами с использованием генетического алгоритма поиска глобального минимума в силовом поле MMFF94. Структуры комплексов аналит–ДФАА/Si10 приведены на Рис. 9.

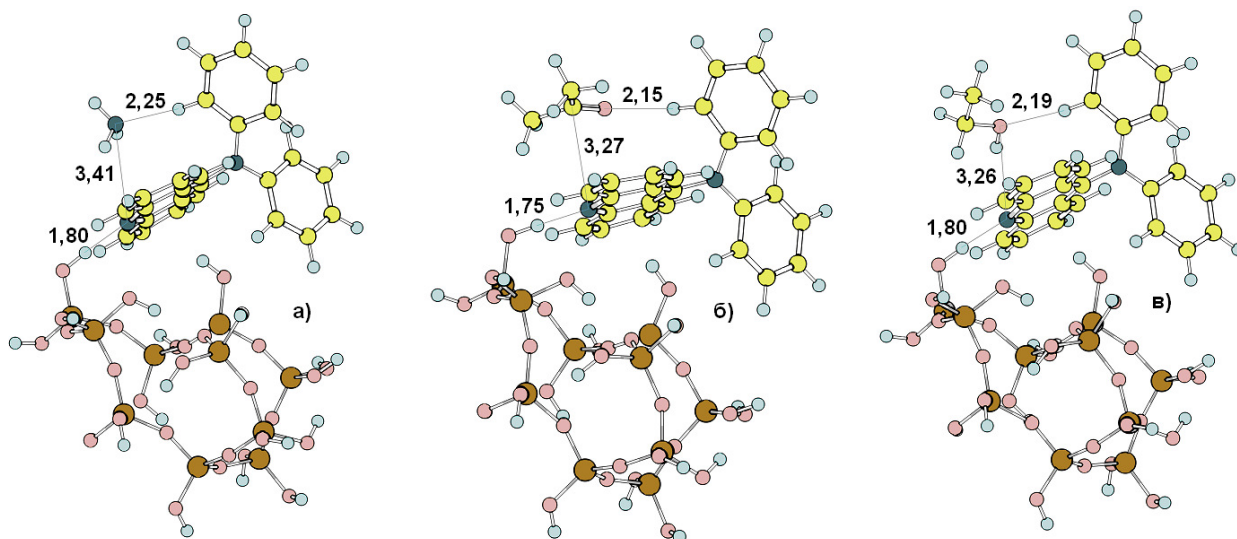


Рис. 9. Структуры комплексов аналит–ДФАА/Si10: а) с аммиаком, б) с ацетоном и в) с этанолом.

Методом TDDFT (PBE0/6-31G(d,p)) были рассчитаны положения полос поглощения комплексов ДФАА/Si1 (20938 cm^{-1}) и ДФАА/Si10 (21601 cm^{-1}), а также построенных комплексов РЦ с аналитами. Найдено, что сдвиги первой полосы поглощения при взаимодействии с аналитами не зависят от модели кластера (Рис. 10а). Поэтому для расчета положения полос поглощения систем аналит–ДФАА/силикагель достаточно использовать кластер Si1 и учесть поправку на разницу в значениях соответствующих энергий переходов для систем ДФАА/Si10 и ДФАА/Si1. Рассчитанные сдвиги полос поглощения

комплекса ДФАА/Si1 при взаимодействии с различными молекулами аналитов приведены на Рис. 10б.

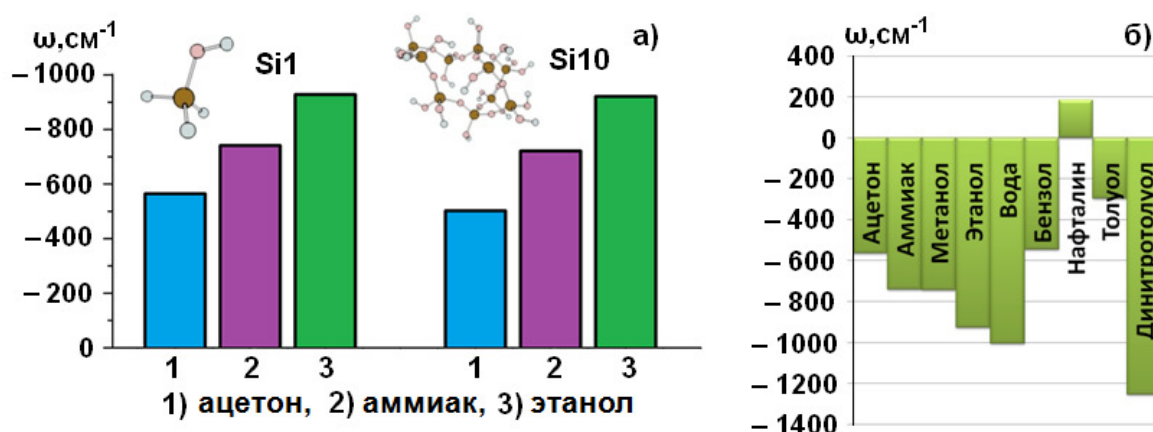


Рис. 10. Сдвиги полос поглощения рецепторного центра ДФАА/силикагель при взаимодействии с аналитами: а) для тестовых аналитов (кластеры Si1 и Si10), б) для всех исследуемых аналитов (кластер Si1).

Важной характеристикой спектра поглощения является форма полосы. Для расчета формы полосы поглощения была использована модель С.И. Пекара [4]. Требуемые для расчета энергии перехода, электронный дипольный момент перехода, гармонические частоты колебаний, а также сдвиги положений минимумов верхнего и нижнего электронных состояний вдоль нормальных мод колебаний рассчитывали методами DFT и TDDFT.

Были рассчитаны формы полос комплексов ДФАА/Si10(Si1) и комплексов аналит–ДФАА/Si10(Si1) с некоторыми аналитами (аммиак, ацетон, этанол). Результаты для систем аналит–ДФАА/Si1 и аналит–ДФАА/Si10 и сравнение с экспериментальным спектром приведены на Рис. 11. Полосы поглощения комплексов аналит–ДФАА/Si10 не только испытывают коротковолновые сдвиги, но и значительно уширяются по сравнению с комплексами с SiH₃OH.

Максимум спектра поглощения основного перехода дианионной формы красителя флуоресцеина, рассчитанный методом TDDFT в приближении PBE0/6-31G(d,p) в континуальной модели водного растворителя PCM, лежит в области 2,95 эВ, что на 0,45 эВ больше экспериментального значения. Для анализа причины такого расхождения были выполнены серии расчетов с различными функционалами плотности (Рис. 12), базисными наборами и моделями окружения. В частности, были рассмотрены системы с включением 45

молекул воды и двух противоионов в явном виде. В качестве противоионов рассматривали либо Li^+ , либо H_3O^+ .

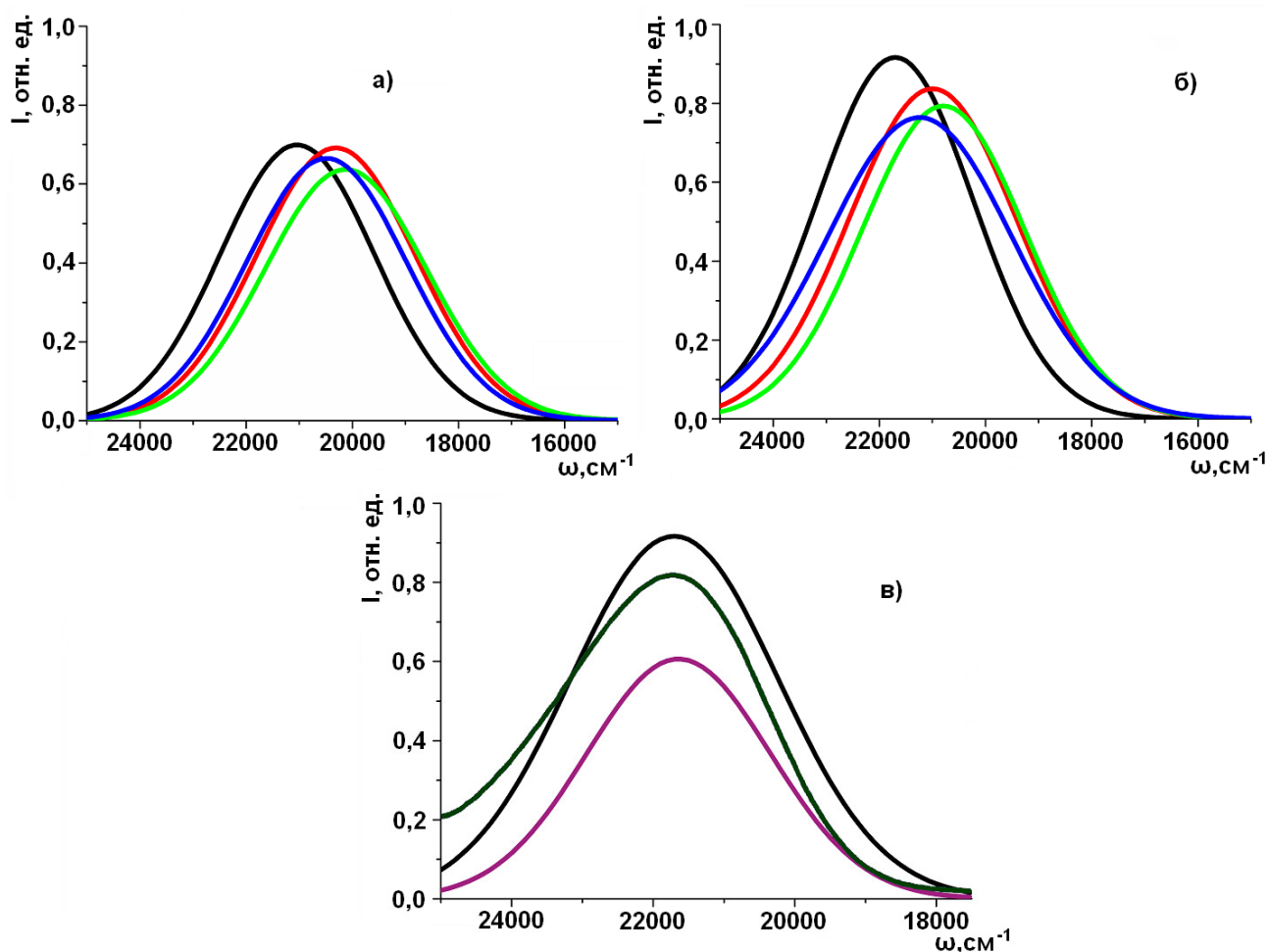


Рис. 11. (а, б) Рассчитанные формы линии для модельных адсорбционных комплексов а) анализт–ДФАА/Si1; б) анализт–ДФАА/Si10; обозначения (а, б): ДФАА–Si1(Si10) (черная линия), комплексы с аммиаком (красная линия), комплексы с этанолом (зеленая линия), комплексы с ацетоном (синяя линия); в) рассчитанные формы линии изолированного ДФАА (фиолетовая линия) и системы ДФАА/Si10 (черная линия) в сравнении с экспериментальным спектром раствора ДФАА в метаноле [5] (темно-зеленая линия).

По результатам TDDFT флуоресцеина расчетов можно сделать следующие выводы. Явный учет окружения (вода и/или противоионы) в расчетах практически не влияет на энергию перехода. Энергии переходов, рассчитанные методом TDDFT анионных форм флуоресцеина сильно завышены.

Для уточнения энергий переходов был использован метод CASSCF с учетом расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений (XMCQDPT2). В расчетах спектра красителя в моно и дианионной формах методом CASSCF активное пространство постепенно расширяли до

(12,12). Дальнейшее расширение не приводило к существенным изменениям в энергиях перехода.

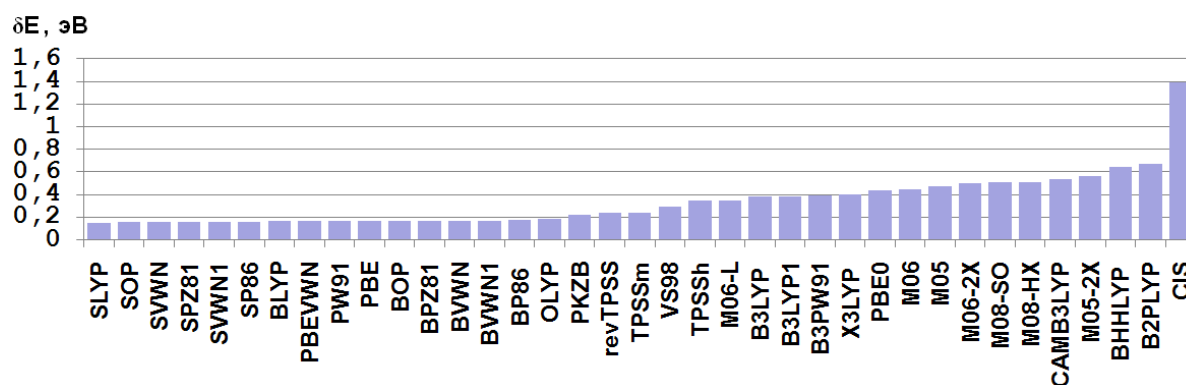


Рис. 12. Расхождение с экспериментом расчетных значений энергий переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (δE) при выборе различных функционалов плотности (флуоресцеин, дианион, 6-31G(d,p)/PCM).

На Рис. 13 изображены зависимости энергии переходов от размера активного пространства. При выборе размера активного пространства (12,12) и учете поправок методом ХМCQDPT2, спектры обоих форм красителя сходятся с экспериментальными значениями в пределах 0,04 эВ. При этом учет растворителя в рамках континуальной модели незначительно влияет на результаты расчета.

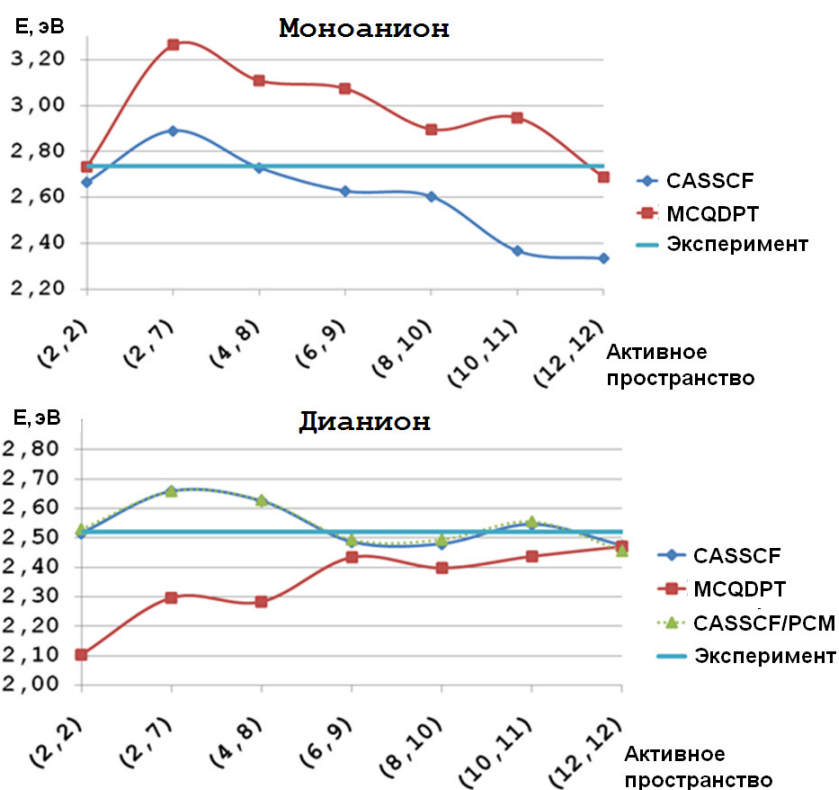


Рис. 13. Зависимость энергии $S_0 \rightarrow S_1$ перехода от размера активного пространства.

Таким образом, независимо от метода расчета учет растворителя с использованием как явных (метод TDDFT) так и континуальных моделей (TDDFT и CASSCF) не дает существенных изменений в спектрах красителя. Данный факт согласуется с экспериментальными данными, в соответствии с которыми сольватохромный эффект в спектрах анионных форм флуоресцеина незначителен. Поэтому можно сделать более общий вывод, что взаимодействие анионных форм флуоресцеина с молекулами рассматриваемых аналитов не повлияет на положение полосы спектра поглощения.

Уширения спектров поглощения флуоресцеина рассчитывали с использованием методов МД (MMFF94) и TDDFT (PBE0/6-31G(d,p)). Начальную геометрию для МД расчета флуоресцеина, адсорбированного на 4 кластерах MCM-41, строили, используя ГА. Из МД траекторий красителя, адсорбированного на кластерах, был выбран набор из 100 структур для каждой анионной формы. Из этих структур были вырезаны кластеры меньшего размера, включающие только соседние с красителем силанольные группы. Данные кластеры были далее использованы для квантовохимических расчетов энергий и интенсивностей переходов методом TDDFT. Область спектра была разбита на небольшие интервалы. Была рассчитана суммарная нормированная интенсивность переходов, энергии которых попадали в данный интервал. Полученные формы полос поглощения были сдвинуты на разность между величинами энергий переходов рассчитанных методами TDDFT и CASSCF/XMCQDPT2 и представлены на Рис. 14 (в сравнении с экспериментальными спектрами [6]).

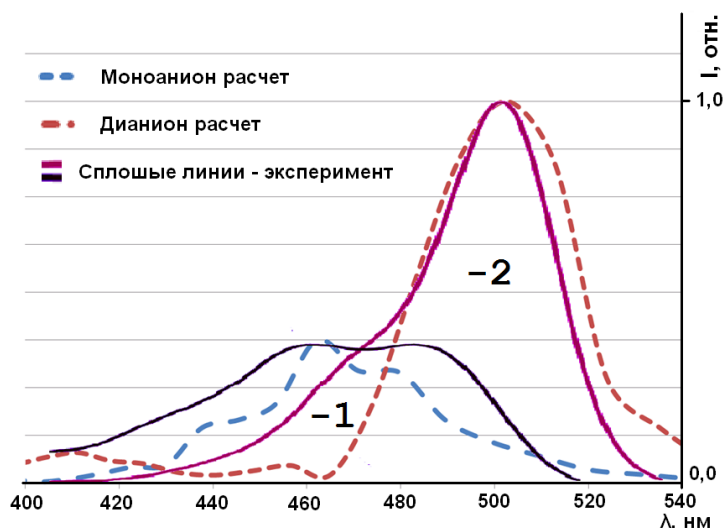


Рис. 14. Расчетный спектр поглощения карбоксильной моноанионной и дианионной формы флуоресцеина адсорбированного на MCM-41 и экспериментальные спектры соответствующих форм красителя в водном растворе [6].

ВЫВОДЫ

1. Разработаны кластерные модели поверхности силикагеля и рецепторного центра ДФАА/силикагель. Выполнены квантовохимические расчеты взаимодействия молекул ДФАА и аналитов с построенными кластерами. Найдено, что расчетная энергия адсорбции молекулы ДФАА зависит от размера кластера и числа доступных групп $-\text{SiOH}$. Для воспроизведения адсорбционных свойств поверхности кластер силикагеля должен включать порядка 10 силанольных групп, причем 4 гидроксильные группы должны непосредственно взаимодействовать с красителем. На основе расчетов адсорбционных свойств рецепторного центра ДФАА/силикагель показано, что молекулы аналитов не будут вытеснять краситель с поверхности силикагеля. Кластерная модель размером порядка 1 нм хорошо описывает основные свойства поверхности поры силикагеля.

2. Построены модели гидрофильных цилиндрических пор силикагеля различного диаметра. На основе исследования адсорбции в порах показано, что энергия и положения адсорбции молекулы красителя в порах с диаметром, превышающим 2,5 нм, хорошо описываются кластерной моделью, а присутствие даже небольшого количества воды в порах влияет на адсорбцию красителя.

3. Построены модели гидрофобных гексагональных пор кремнезема МСМ-41. Рассчитаны свободные энергии Гиббса адсорбции органических молекул из газовой фазы на мезопористом кремнеземе МСМ-41. Установлено, что в случае модификации поверхности кремнезема аминопропильными и фенильными группами свободная энергия адсорбции аналитов существенно зависит от природы таких групп. Поэтому привитые группы могут быть должным образом выбраны для селективного обнаружения конкретного анализируемого вещества на модифицированной поверхности кремнезёмов.

4. Рассчитаны положения и формы полос спектров поглощения рецепторных центров краситель/силикагель для систем ДФАА/силикагель и

флуоресцеин/МСМ-41. Положения полос для комплексов с ДФАА рассчитаны методом TDDFT. В случае флуоресцеина только метод CASSCF/XMCQDPT2 дает хорошее согласие с экспериментом. Формы полос рассчитаны методом Пекара для комплексов с ДФАА и комбинированным методом TDDFT/МД для комплекса флуоресцеин/МСМ-41. Рассчитанные положения и уширения спектров поглощения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Установлено, что молекулы аналитов образуют достаточно стабильные (5–15 ккал/моль) комплексы с ДФАА на силикагеле. Образование комплексов ДФФА с аналитами проявляется в виде заметных низкочастотных (батохромных) сдвигов (на 500–930 см⁻¹) и уширения (до 600 см⁻¹) первой полосы поглощения ДФФА.

5. Показано, что органические красители ДФАА и флуоресцеин могут быть использованы в сенсорных материалах в качестве оптических индикаторов присутствия потенциально опасных для здоровья человека веществ.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Ф.В., Романов А.Н., Лайков Д.Н., Жабин С.Н., Головачёва А.Ю., Оферкин И.В., Сулимов А.В., Базилевский М.В., Багатурьянц А.А., Сулимов В.Б., Алфимов М.В. Методы молекулярного моделирования супрамолекулярных комплексов: иерархический подход // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – С. 47-53.

2. Минибаев Р.Ф., Журавлев Н.А., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В. Исследование адсорбции простых органических и неорганических молекул на поверхности силикагеля // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – С. 48-53.

3. Григорьев Ф.В. Метод расчета энергии Гиббса образования межмолекулярных комплексов методом термодинамического интегрирования с использованием гармонических ограничений на движение атомов // Вычислительные методы и программирование. – 2012. – Т. 13. – С. 391-397.

4. Пекар С. И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов // УФН. – 1953. – Т. 50. – С. 197-252.

5. Хлебунов А.А. Спектрально-люминесцентные свойства молекул 9-замещённых акридинов с внутримолекулярным переносом заряда: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17. — М., 2012. – 120 с.

6. Klonis N., Sawyer W.H. Spectral properties of the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution // J. Fluoresc. – 1996. – V. 6. – P. 147-157.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silica nanoparticles. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 1440-1447.

2) Чашихин В.С., Рыкова Е.А., Багатурьянц А.А. Влияние молекул аналитов на электронные спектры поглощения и флуоресценции рецепторного центра на основе красителя 9-(дифениламино)акридина, адсорбированного на силикагельных кластерах // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – С. 79-84.

3) Chashchikhin V., Rykova E., Scherbinin A., Bagaturyants A. DFT Modeling of Band Shifts and Widths in the Absorption Spectrum of a 9-(Diphenylamino)Acridine/Silica Receptor Center Upon Its Interaction with Gas-Phase NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ Molecules // Int. J. Quant. Chem. – 2012. – V. 112. – P. 3110-3118.

4) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Calculations of the Gibbs free energy of adsorption of some small molecules and amino acid decomposition products on MCM-41 mesoporous silica // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – V. 4 – P. 2298-2302.

5) Чашчихин В.С., Рыкова Е.А., Щербинин А.В., Багатурьянц А.А. Моделирование структуры и спектров поглощения рецепторного центра на основе красителя 9-N-дифениламиноакридина, адсорбированного на поверхности наночастицы силикагеля // Всероссийская школа-семинар ФИЗХИМИЯ-2010, сборник тезисов – 2010. – С. 88-89.

6) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Molecular design of a sensor for small analyte molecules based on a dye adsorbed on silica nanoclusters and nanopores [электронный ресурс] // TNT2011, Book of abstracts, Tenerife, Spain. - 2011. – Режим доступа:

http://www.tntconf.org/2011/abstracts_TNT2011/TNT2011_Chashchikhin.pdf

7) Chashchikhin V., Rykova E., Scherbinin A., Bagaturyants A., Alfimov M. DFT modeling of the interaction of small analyte molecules with a dye/silica receptor center // TRNM V, Book of abstracts, Levi, Finland. - 2012. – P. 60.

8) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Modelling the structure and band shapes of the absorption spectra of fluorescein adsorbed on the surface of mesoporous silica MCM-41 // MMDM 2012, Book of abstracts, Wroclaw, Poland. – 2012. – P. 63.

9) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Modeling of the adsorption of different products of the decomposition of proteins and amino acids on the surface of mesoporous silica // E-MRS 2012 fall meeting, Book of abstracts, Warsaw, Poland. - 2012. – P. 27-28.

10) Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. Benchmark calculations of absorption spectra for fluorescein and related dyes in various environments [электронный ресурс] // 27th Molecular Modelling Workshop 2013, Book of abstracts, Erlangen, Germany. – 2013. – Режим доступа: http://mmws2013.mgmsds.de/docs/poster/PI_05_Chashchikhin_Vladimir_Poster_1.pdf