

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ АКРИДИНОВОГО ЖЕЛТОГО

Костюкова Л.О.¹, Леонтьева С.В.¹, Воронин Д.П.², Рыбакова К.А.²,
Бучельников А.С.², Костюков В.В.²

¹Черноморское высшее военно-морское училище им. П.С. Нахимова
ул. Дыбенко, 1а, г. Севастополь, 299028, РФ

²Севастопольский государственный университет
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: viktor_kostukov@mail.ru
Поступила в редакцию: 25.07.2020

Аннотация. При помощи нестационарной теории функционала плотности изучены электронные состояния молекулы флуоресцентного красителя акридинового желтого в катионной (протонированной) и нейтральной формах в водном растворе. Исследованы переходы между этими состояниями, соответствующие поглощению молекул красителя в видимой области спектра. Вычислены и проанализированы с точки зрения теории сольватохромизма дипольные моменты основного и возбужденных состояний.

Ключевые слова: акридиновый желтый, нестационарная теория функционала плотности, модель поляризуемой сплошной среды, электронные переходы, молекулярные орбитали, сольватохромизм.

ВВЕДЕНИЕ

Акридиновый желтый (АУ, рис. 1) – высокофлуоресцентный краситель, который широко используется в цитологии для окрашивания клеток, в хроматографии для окрашивания ДНК, в качестве флуоресцентного маркера, для спектрофотометрического обнаружения следов примесей, в фотокатализе. АУ обладает фотосенсибилизирующим и фотодинамическим (антибактериальным) действиями.

При помощи оптических методов установлено, что АУ способен эффективно связываться с белками, ДНК, целлюлозой, мицеллами, золотыми поверхностями и наночастицами, квантовыми точками, а также другими малыми молекулами. В последнем случае наибольший интерес представляет перенос заряда в этих гетерокомплексах. Синтезированы полимерные производные АУ. К настоящему времени выполнен значительный объем экспериментальных исследований фотофизических свойств АУ методами фотолиза, ЭПР (триплетное состояние), флуорометрии, абсорбционной спектрофотометрии в растворах, матрице диоксида кремния и растянутых полимерных пленках.

В протонных растворителях АУ существует в катионной форме с протонированным гетероциклическим атомом азота (АУН⁺, рис. 1). В сильнощелочной среде и в апротонных растворителях АУ депротонируется с $pK_a=8.9$ (нейтральная форма АУ⁰) [1]. Растворы АУН⁺ и АУ⁰ проявляют слабый отрицательный сольватохромизм: при увеличении полярности растворителя максимум поглощения λ_{max} слабо смещается в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). Например, в хлороформе для АУН⁺ и АУ⁰ соответствующие величины λ_{max} составляют 446 нм и 397 нм, а воде 444 нм и 394 нм [2]. Это свидетельствует о большей стабилизации основного состояния молекулы более полярным растворителем по сравнению с возбужденным состоянием. Следовательно, величины основных состояний μ_{gs} АУН⁺ и АУ⁰ должны быть больше, чем дипольные моменты возбужденных состояний μ_{ex} [3]. В работе [4] для АУН⁺ теоретически вычислено $\mu_{gs} > \mu_{ex}$, но экспериментально получено $\mu_{gs} < \mu_{ex}$, что авторы объясняют сложным специфическим взаимодействием с растворителем, которое не описывается простой моделью диполя. В экспериментах по дихроизму обнаружено, что поглощение АУН⁺ в УФ области вызывает сильную поляризацию молекулы вдоль хромофора, а поглощение в видимой области приводит к слабой поляризации поперек хромофора; в случае АУ⁰ поглощение как в видимой, так и в УФ области вызывает поляризацию вдоль хромофора [5,6]. Агрегация АУ детально не изучалась; лишь в одной известной нам работе [7] было установлено, что максимум поглощения димера АУН⁺ в водном растворе

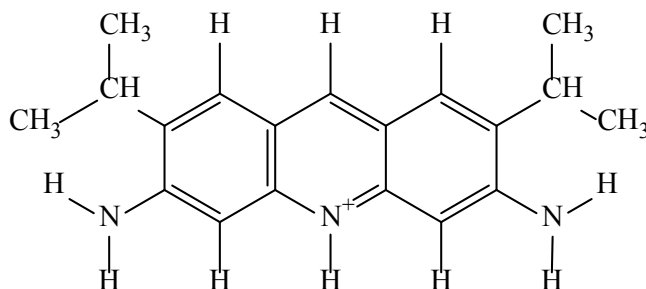


Рисунок 1. Химическая структура акридинового желтого

составляет $\lambda_{\max}=464$ нм. Нейтральная форма красителя AY⁰ не агрегирует в растворе, а димер катиона AYH⁺ не проявляет флуоресценции (как и другие акридиновые красители) [7].

Теоретическое исследование фотофизических свойств AY практически не проводилось. Только в упомянутой выше работе [4] методом квантовой химии PPP (Pariser-Pople-Parrr) были вычислены дипольные моменты AYH⁺ в основном и возбужденном состояниях. Также авторами [4] было установлено, что поляризация при возбуждении AYH⁺ в видимой области происходит поперек хромофора. В настоящей работе при помощи нестационарной теории функционала плотности (Time-Dependence Density Functional Theory, TD-DFT [8]) нами выполнен расчет фотоиндуцированных электронных переходов в молекулах AYH⁺ и AY⁰ в водном растворе.

МЕТОДЫ

Исходная пространственная структура молекулы AY была взята из базы данных <http://www.chemspider.com> (ChemSpider ID 8348). Добавление атомов водорода и их предварительная оптимизация выполнялись при помощи программы HyperChem8.0. Все основные вычисления выполнялись при помощи программного пакета Gaussian16. Визуализация пространственных структур и поверхностей выполнена при помощи пакета GaussView. Водное окружение задавалось неявно при помощи модели поляризуемой сплошной среды (Polarizable Continuum Model-PCM), адаптированной для TD-DFT [9]. Ее особенностью является совместное использование равновесной и неравновесной сольватации. При поглощении фотона молекулой растворенного вещества, находящегося в основном состоянии S₀ (координаты ядер GS на рис. 2) согласно принципу Франка-Кондона в ней происходит перераспределение электронной плотности при неизменных положениях ядер, т.е. молекула растворенного вещества переходит в возбужденное неравновесное (Франк-Кондон, FC) состояние (вертикальный переход «поглощение» на рис. 2). При этом аналогичный процесс (поляризация при неподвижных ядрах) происходит в ближайшей сольватной оболочке (неравновесная сольватация).

После этого система «растворенное вещество-растворитель» релаксирует к равновесному возбужденному состоянию (EX) с координатами ядер S₁ (рис. 2) путем смещения ядер и соответствующего этому перераспределения электронной плотности (равновесная сольватация). Из состояния S₁ при флуоресценции молекула может испустить фотон (вертикальный переход «поглощение» на рис. 2). В настоящей работе квантовохимический расчет AYH⁺ и AY⁰ выполнялся на уровне теории X3LYP/6-31G(d,p), который показал наилучшее совпадение расчетных максимумов поглощения с экспериментальными для водных растворов обеих форм красителя. Функционал X3LYP [11] представляет собой существенно усовершенствованную версию популярнейшего, но устаревшего функционала B3LYP.

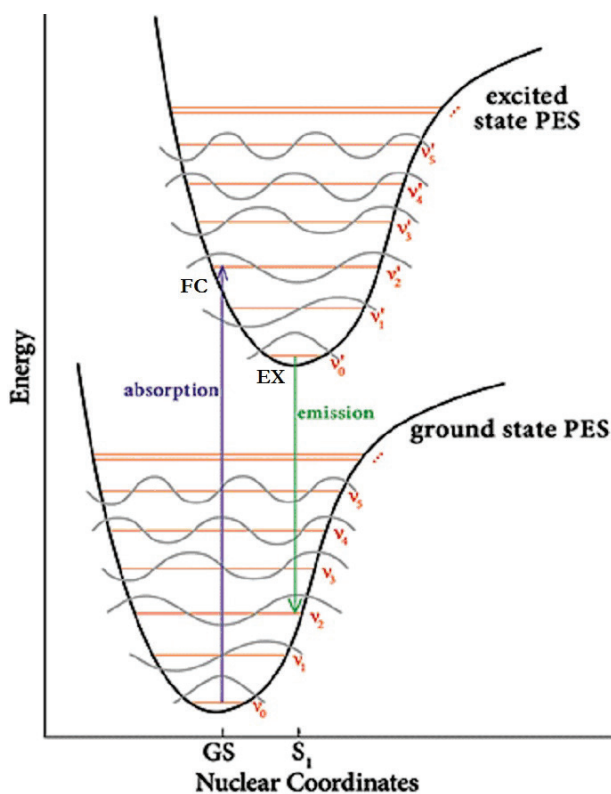


Рисунок 2. Энергетические диаграммы электронных и колебательных переходов [10]

Таблица 1. Расчетные фотоиндуцированные переходы в протонированной и нейтральной формах красителя

AYH ⁺				
Переход	Задействованные орбитали	Вклад, %	Сила осциллятора f	Энергия перехода (эВ/нм)
S ₀ →S ₁	НОМО→LUMO	96	0,774	3,09/401
	(НОМО-1)→(LUMO+1)	4		
S ₀ →S ₂	(НОМО-1)→LUMO	99	0,007	3,16/392
S ₀ →S ₃	(НОМО-3)→LUMO	95	0,000	4,32/287
	(НОМО-1)→(LUMO+1)	3		
AY ⁰				
S ₀ →S ₁	НОМО→LUMO	99	0,023	3,13/396
S ₀ →S ₂	НОМО→(LUMO+1)	10	0,415	3,38/367
	(НОМО-1)→LUMO	89		
S ₀ →S ₃	(НОМО-3)→LUMO	87	0,001	4,10/302
	(НОМО-1)→(LUMO+1)	13		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На уровне теории X3LYP/6-31G(d,p) катион AYH⁺ имеет 350 молекулярных орбиталей (МО), из которых 63 заняты, а 287 свободны. Таким образом, МО №63 является наивысшей занятой (НОМО), а МО №64 – наименьшей незанятой (LUMO). Нейтральная форма AY⁰ содержит 345 МО, из которых также 63 заняты, а 282 свободны. Как упоминалось выше, водный раствор катиона AYH⁺ имеет максимум поглощения в видимой области $\lambda_{\text{max}}=444$ нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход). Согласно нашим расчетам, он обусловлен, главным образом, синглетным переходом НОМО→LUMO. При этом максимум поглощения водного раствора нейтральной формы AY⁰ $\lambda_{\text{max}}=394$ нм определяется переходом НОМО→(LUMO+1) (табл. 1).

Распределение электростатического потенциала в основном и возбужденных состояниях вблизи поверхности AY показано на рисунке 2 (оттенки красного соответствуют положительным значениям потенциала,

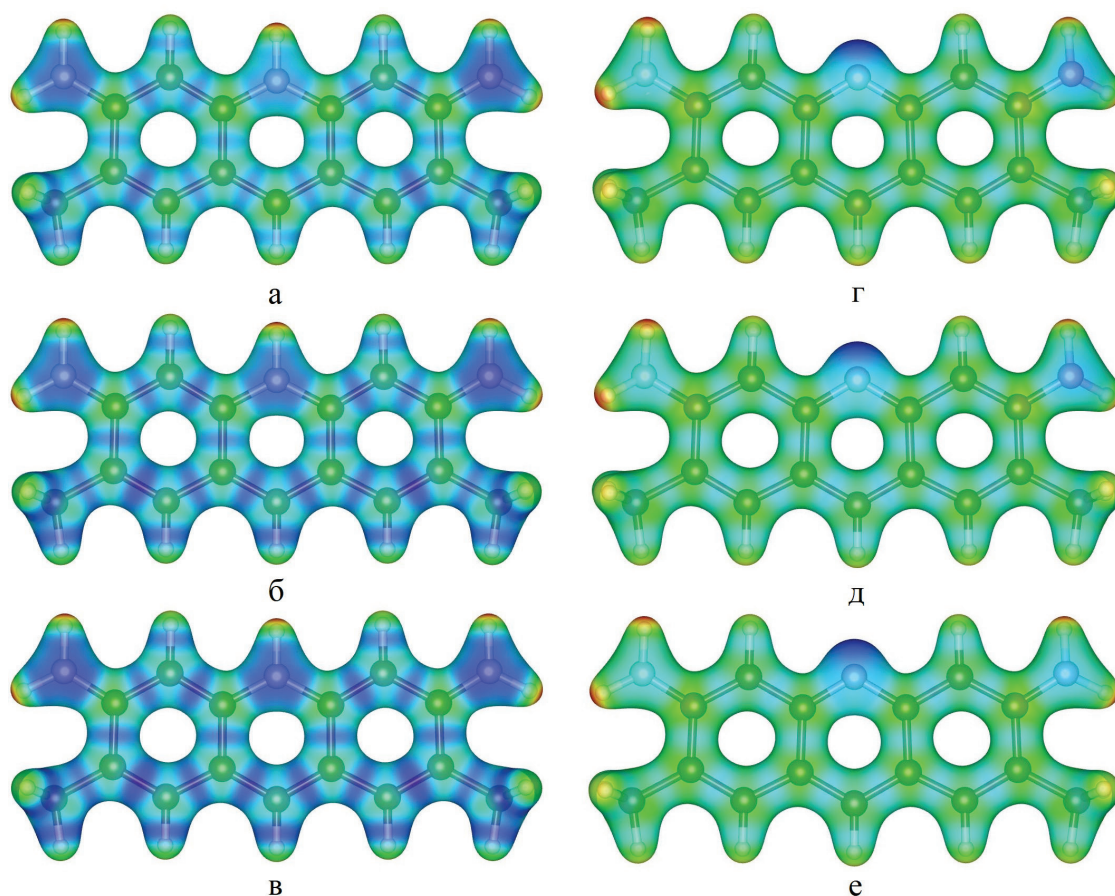
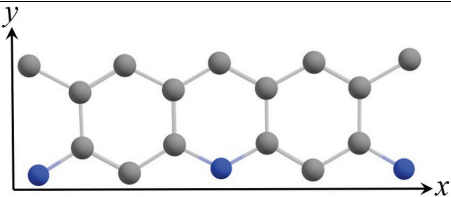


Рисунок 3. Визуализация электростатического потенциала молекул AYH⁺ и AY⁰ соответственно в основном (а,г), франк-кондоновском (б,д) и равновесном возбужденном (в,е) состояниях

Таблица 2. Расчетные дипольные моменты (Д) катионной и нейтральной форм красителя



Координатные оси направлены вдоль главных осей инерции молекул

Дипольный момент	Основное состояние	Франк-кондоновское состояние	Равновесное возбужденное состояние
AYH ⁺			
μ_x	0,0075	0,0067	0,0042
μ_y	-4,04	-5,86	-5,92
μ_z	0,0007	0,0006	-0,0001
μ	4,04	5,86	5,92
AY ⁰			
μ_x	0,0140	0,0123	0,0107
μ_y	-1,75	0,871	0,424
μ_z	0,0081	0,0078	0,0027
μ	1,75	0,871	0,424

синего – отрицательным). Как видно, данное распределение существенно различно для протонированной и непротонированной форм красителя. В то же время, между собой основное и возбужденные состояния для данной формы молекулы отличаются незначительно. Это свидетельствует о незначительном внутримолекулярном переносе заряда при фотовозбуждении как AYH⁺, так и AY⁰.

Результаты расчета дипольных моментов AYH⁺ (табл. 2) качественно согласуются с экспериментальными результатами [4] $\mu_{gs} > \mu_{ex}$, однако противоречат стандартной теории сольватохромизма (см. ВВЕДЕНИЕ). Для AY⁰, согласно нашим расчетам, $\mu_{gs} < \mu_{ex}$, что качественно согласуется с теорией.

ВЫВОДЫ

1. Поглощение света протонированной формой AYH⁺ соответствует электронному переходу S₀→S₁, HOMO→LUMO, а нейтральной AY⁰ – S₀→S₂, в основном HOMO→(LUMO+1) и, в значительно меньшей степени, (HOMO-1)→LUMO.
2. Распределение электронной плотности и электростатического потенциала существенно различаются для AYH⁺ и AY⁰.
3. Фотоиндуцированный перенос заряда незначителен как для AYH⁺, так и для AY⁰.
4. Расчетные дипольные моменты для AYH⁺ качественно соответствуют экспериментальным данным других авторов, но не согласуются со стандартной теорией сольватохромизма.
5. Расчетные дипольные моменты для AY⁰ согласуются с данной теорией.

Список литературы / References

1. Schulman S.G., Naik D.V., Capomacchia A.C., Roy T. Electronic Spectra and Electronic Structures of Some Antimicrobials Derived from Proflavine. *J. Pharm. Sci.*, 1975, vol. 64, pp. 982-986.
2. Eremenko A.M., Smirnova N.P., Kositskaya T.N., Chuiko A.A. Electron spectra of acridine yellow dye in the silicon dioxide matrix. *J. Appl. Spectrosc.*, 1984, vol. 41, pp. 1228-1231.
3. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.*, 1994, vol. 94, pp. 2319-2358.
4. Aaron J.J., Maafi M., Parkanyi C., Boniface C. Quantitative treatment of the solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectra of acridines and phenazines. The ground and first excited singlet-state dipole moments. *Spectrochim. Act. A.*, 1995, vol. 51, pp. 603-615.
5. Yukio M., Kiwamu Y. Film Dichroism. II. Linearly-polarized Absorption Spectra of Acridine Dyes in the Stretched Poly (vinyl alcohol) Films. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, vol. 52, pp. 3163-3170.
6. Kiwamu Y., Mitsuaki S. Film Dichroism. VI. Linearly-polarized Absorption Spectra of Neutral and Divalent 3,6-Diaminoacridine Dyes in the Stretched Poly (vinyl alcohol) Film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983, vol. 56, pp. 55-59.
7. Zhang H.-M., Guo X.-Q., Zhao Y.-B., Wang D.-Y., Xu J.-G. Study on the dimer-monomer equilibrium of a fluorescent dye and its application in nucleic acids determination. *Anal. Chim. Act.*, 1998, vol. 361, pp. 9-17.
8. Cossi M., Barone V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 2001, vol. 115, pp. 4708-4717.

9. Scalmani G., Frisch M.J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *J. Chem. Phys.*, 2010, vol. 132, p. 114110.
10. Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2015.
11. Xu X., Goddard W.A. The X3LYP extended density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, spin states, and thermochemical properties. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, vol. 101, pp. 2673-2677.

THEORETICAL ANALYSIS OF PHOTO-INDUCED ELECTRONIC TRANSITIONS OF ACRIDINE YELLOW

Kostyukova L.O.¹, Leontyeva S.V.¹, Voronin D.P.², Rybakova K.A.², Buchelnikov A.S.², Kostyukov V.V.²

¹Nakhimov Black Sea Higher Naval School
Dybenko st., 1a, Sevastopol, 299028, Russia

²Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: viktor_kostukov@mail.ru

Abstract. The electronic states of the acridine yellow fluorescent dye molecule in cationic (protonated) and neutral forms in an aqueous solution were studied by the time-dependence density functional theory. Transitions between these states corresponding to absorption of dye molecules in the visible region of the spectrum are investigated. The dipole moments of the ground and excited states are calculated and analyzed from the point of view of the theory of solvatochromism.

Key words: acridine yellow, time-dependence density functional theory, polarizable continuum model, electronic transitions, molecular orbitals, solvatochromism.