

УДК 544.18

КОГЕРЕНТНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Р. А. Сакович¹, А. Н. Романов², С. К. Гуларян³, Б. М. Поляк⁴,
П. А. Шмаков¹, Ф. Е. Гостев³, И. В. Шелаев³

Методом неадиабатической молекулярной динамики изучена релаксация возбужденного $^1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса N,N-диметиламинохалкона с молекулой воды. Показано, что наличие возбуждения по некоторым колебательным модам $^1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса существенно ускоряет его релаксацию в основное электронное состояние. Кроме того, на скорость релаксации влияют начальные фазы колебаний по модам $^1(\pi\pi^*)$ -состояния. Этот факт может объяснить экспериментальные данные по возможности когерентного управления процессами релаксации возбужденных электронных состояний сольватированной молекулы N,N-диметиламинохалкона.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, неадиабатическая молекулярная динамика, TDDFT, флуоресцентный зонд ДМХ, когерентное управление, безызлучательная релаксация.

1. Введение. Когерентному управлению процессами релаксации возбужденного состояния органических молекул в последние годы уделяется значительное внимание [1–3]. В первую очередь это связано с прогрессом в области фемтосекундной техники эксперимента. Однако практическая сторона развития и внедрения этой технологии остается на сегодняшний день наименее проработанной. Возможно, наиболее перспективной областью использования когерентного контроля являются биомедицинские исследования [4–6]. В настоящей статье предлагается использовать процесс когерентного управления для обнаружения повреждения структуры клеточных мембран. В качестве измерительного инструмента (датчика) был выбран мембранный флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон (ДМХ) [7]. Прежде всего, этот выбор обусловлен тем, что процессы релаксации возбужденного состояния ДМХ хорошо изучены, а высокая чувствительность его спектральных характеристик к изменению физико-химической структуры мембран позволяет надеяться на положительный результат [8, 9]. Кроме того, ДМХ является первым отечественным флуоресцентным зондом [10].

Физический смысл когерентного контроля заключается в управлении траекторией движения молекулы по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) возбужденного состояния путем изменения начальных условий движения. В приближении классической механики путем направления молекулы по различным траекториям на ППЭ возбужденного состояния можно влиять на скорость ее релаксации на нижние электронные уровни, если в разных областях ППЭ процессы релаксации различаются. По сути, когерентное управление процессами релаксации возбужденных состояний органических флуорофоров предполагает возможность направленного изменения начальных фаз колебаний молекулы в возбужденном состоянии. Это достигается путем изменения мгновенной несущей частоты возбуждающего света во времени — фазовой модуляцией излучения (так называемый “чирп”).

Вычисление зависимости между “чирпом” возбуждающего импульса света и начальными фазами колебаний молекулы в возбужденном состоянии является сложной математической задачей, которая не может быть решена в случае многоатомной молекулы с учетом ангармонизма колебаний. Однако влияние начальных фаз осцилляций на скорость безызлучательной релаксации может быть промоделирована.

¹ Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, 141700, Московская обл., г. Долгопрудный; Р. А. Сакович, аспирант, e-mail: ruslan.sakovich@gmail.com; П. А. Шмаков, аспирант, e-mail: ruslan.sakovich@gmail.com

² Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 4, 119992, Москва; вед. науч. сотр., e-mail: alexey.romanov@list.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, 119334, Москва; С. К. Гуларян, ст. науч. сотр., e-mail: samvel.gularyan@gmail.com; Ф. Е. Гостев, ст. науч. сотр., e-mail: boatsween@yandex.ru; И. В. Шелаев, ст. науч. сотр., e-mail: shelaev.ivan@gmail.com

⁴ Научно-исследовательский институт физико-химической медицины, ул. Малая Пироговская, 1а, 119435, Москва; мл. науч. сотр., e-mail: boris.polyak@me.com

Если такая зависимость существует, то это свидетельствует о возможности когерентного контроля, хотя при этом нельзя установить прямую связь начальных фаз колебаний с характеристикой “чирпа”.

Единственным методом моделирования, способным предоставить такую информацию, является неадиабатическая молекулярная динамика (НМД). В частности, в настоящем исследовании выяснялось влияние начальных фаз колебаний по модам возбужденного синглетного $^1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса ДМХ с молекулой воды на скорость безызлучательной релаксации этого комплекса в основное электронное состояние. Синглетное состояние $^1(\pi\pi^*)$ выбрано потому, что именно оно преимущественно возбуждается при поглощении молекулой ДМХ и ее комплексов кванта света. Комплекс с молекулой воды (образующей водородную связь с кислородом карбонильной группы) рассматривался в связи с тем, что этот комплекс является простейшим приближением к сольватному комплексу ДМХ, образуемому в гидроксилсодержащих растворителях [11].

2. Методы расчета. Расчет траектории молекулярной динамики, а также оценка вероятности неадиабатических переходов выполнялись программой Newton-X [12] по методу Тулли [13]. Волновая функция и градиенты энергии исследуемых комплексов в каждой точке траектории рассчитывались методом TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory) с функционалом bh-lyp в базе def2-SVP с помощью квантово-химического пакета Turbomole [14]. Расчеты выполнялись с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова [15].

В рамках алгоритма Тулли вероятность неадиабатического перехода между двумя электронными состояниями в течение промежутка времени Δt определяется следующим образом:

$$p = \frac{\Delta t}{c_k} \sum_j c_j \dot{R} \tau_{kj}.$$

Здесь c_j — коэффициенты в разложении волновой функции системы по ортонормированному набору базисных функций $\varphi_j(r, R)$, представляющих собой волновые функции чистых электронных состояний; r и R — электронные и атомные координаты соответственно; τ_{kj} — неадиабатический коуплинг-вектор, имеющий вид

$$\tau_{kj} = \langle \varphi_k(r, R) | \nabla_R \varphi_j(r, R) \rangle.$$

Для генерации начальных условий молекулярной динамики выполнялся поиск минимума на ППЭ возбужденного $^1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса ДМХ с молекулой воды. В этой точке рассчитывались нормальные колебательные моды комплекса. Поскольку моделируемый комплекс обладает большим количеством колебательных мод с общим числом 111, изучить движения комплекса с различными сочетаниями вариации фазы по всем модам затруднительно. В этой связи первоначально определялись колебательные моды, движение по которым приводит к наибольшим скоростям неадиабатического перехода с $^1(\pi\pi^*)$ -состояния на основное электронное состояние. Для этого производились вычисления методом НМД длиной 100 фс (1 фс равен 10^{-15} с; шаг НМД 0,5 фс здесь и далее) с начальными условиями, представляющими собой возбуждение 15 колебательных квантов по одной колебательной моде. Все остальные колебательные моды при этом не возбуждались. Моделирование методом молекулярной динамики в этих расчетах (и далее везде) проводилось с отключенной процедурой термостата, чтобы случайные флуктуации, вызываемые алгоритмом термостата, не искажали получаемые закономерности.

Для оценки вероятности перехода молекулярной системы из нижнего возбужденного в основное состояние в конце траектории использовались вероятности этого перехода, вычисляемые на каждом шаге интегрирования кинетических уравнений для квантово-механических амплитуд c_j , характеризующих нахождение системы в основном и возбужденном электронном состоянии. Поскольку соответствующие вероятности оказались небольшими, нельзя было ожидать, что в методе наименьшего количества переключений Тулли за приемлемое время моделирования система совершит переход на траекторию движения по ППЭ основного состояния. Это соответствует ситуации, когда время моделирования мало по сравнению с ожидаемым характерным временем распада возбужденного состояния. В этом случае можно оценить начальный участок кривой распада возбужденного состояния, построив временную зависимость вероятности P_{Π} перехода системы в основное состояние после N шагов интегрирования кинетических уравнений для квантово-механических амплитуд:

$$P_{\Pi} = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - p_i).$$

Здесь p_i — вероятности перехода в основное состояние на каждом шаге молекулярной динамики.

3. Результаты.

3.1. Экспериментальные данные. Квантовый выход Q флуоресценции ДМХ изменяется в 1000 раз в зависимости от полярности окружения [16]. Характер релаксационных процессов возбужденного состояния ДМХ в этих средах различается принципиально [17]. В неполярных апротонных растворителях через несколько пикосекунд после фотовозбуждения за счет каскада релаксационных переходов происходит заселение нефлуоресцирующего триплетного возбужденного состояния. В полярном окружении за счет изменения структуры возбужденных уровней синглет-триплетный переход становится невозможным, а дезактивация возбужденного состояния определяется конкуренцией двух процессов: излучательной и безызлучательной релаксацией возбужденного синглетного состояния в основное. Молекулы ДМХ в растворе некоторых неполярных растворителей, молекула которых содержит ароматическое кольцо (такие как ксилол, толуол, бензол), может образовывать устойчивые комплексы [18]. Структура возбужденных уровней ДМХ в составе таких комплексов изменяется: в результате в эксперименте регистрируются одновременно синглет-синглетные и синглет-триплетные варианты дезактивации возбужденного состояния.

Для того чтобы оценить влияние фазовой модуляции возбуждающего импульса в такой гетерогенной системе, был проведен эксперимент по когерентному управлению релаксационными процессами возбужденного состояния зонда ДМХ. Методика эксперимента и установка, используемая для его проведения, описаны в работе [19].

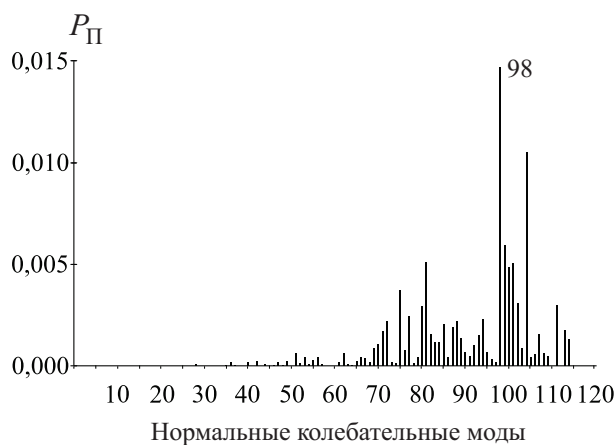


Рис. 1. Гистограмма распределения вероятности неадиабатического перехода с $^1(\pi\pi^*)$ -состояния в основное состояние по номерам нормальных колебательных мод комплекса ДМХ и молекулы воды

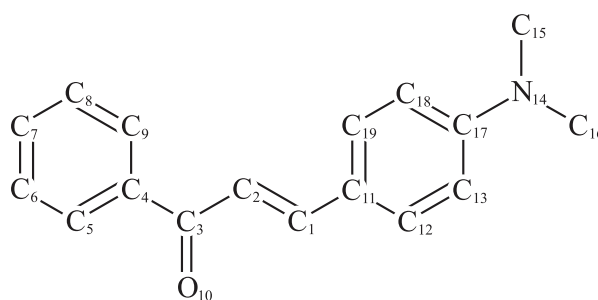


Рис. 2. Нумерация атомов в молекуле ДМХ

Методом возбуждения–зондирования регистрировали переходные спектры поглощения ДМХ в растворе толуола при двухфотонном возбуждении с длиной волны 790 нм. В эксперименте для возбуждения образца использовался спектрально-ограниченный импульс, а также “положительно” и “отрицательно chirпированные” импульсы такого же спектрального состава. При этом для “положительно” и “отрицательно chirпированных” импульсов величина фазовой модуляции была одинакова по абсолютной величине и различалась лишь знаком. Таким образом, “положительно” и “отрицательно chirпированные” импульсы имели одинаковую длительность (в 1,5–2 раза больше, чем у спектрально-ограниченного) и различались лишь очередностью прихода спектральных компонентов в образец. Пик поглощения синглетного возбужденного состояния ДМХ регистрировался в его максимуме при длине волны 440 нм. Максимум поглощения триплетного состояния соответствовал длине волны 580 нм.

При возбуждении молекул ДМХ фемтосекундным импульсом без фазовой модуляции, а также с “отрицательным chirпированием” время релаксации возбужденного синглетного состояния, т.е. “выцветание” пика 440 нм, составляло от 50 до 70 пс. При возбуждении “положительно chirпированными” импульсами постоянная времени релаксации возбужденного состояния увеличивалась до 86–100 пс. Постоянная времени, рассчитанная по изменениям оптической плотности при 580 нм, в данных экспериментах не изменялась. Полученный результат может свидетельствовать о влиянии фазовой характеристики возбуждающего импульса на временные характеристики релаксационных процессов в молекуле зонда ДМХ. Иными словами, величина chirпа возбуждающего импульса может изменять эффективность процессов синглет-синглетной релаксации возбужденного состояния флуоресцентного зонда. Этот экспериментальный факт позволил предположить, что процессы когерентного управления релаксацией возбужденного

состояния действительно могут быть реализованы для молекулы ДМХ. В настоящей работе сделана попытка смоделировать эти результаты методами квантовой химии.

3.2. Результаты квантово-химических расчетов. Для каждой нормальной колебательной моды комплекса ДМХ и молекулы воды была выполнена процедура моделирования НМД и определена вероятность P_{Π} неадиабатического перехода с $^1(\pi\pi^*)$ -состояния в основное состояние. В этой системе фотовозбуждение происходит на нижний синглетный уровень, который имеет $\pi\pi^*$ -характер [11]. Как видно из полученного в итоге распределения вероятности P_{Π} по номерам мод, представленного на рис. 1, наибольшую вероятность неадиабатического перехода дает возбуждение 98-й моды. Колебательные моды пронумерованы числами с 7 до 117 в порядке возрастания частоты (первые 6 мод соответствуют поступательным и вращательным степеням свободы молекулы).

Мода под номером 98 имеет частоту $1748,4 \text{ см}^{-1}$ и характеризуется преимущественно колебаниями связи С–О и атомов углерода анилинового кольца ДМХ (структура молекулы ДМХ и нумерация атомов приведена на рис. 2).

Проведенный расчет неадиабатических коуплинг-векторов для всех атомов в геометрии, отвечающей минимуму на ППЭ $^1(\pi\pi^*)$ -состояния комплекса ДМХ и молекулы воды, показывают, что все атомы, лежащие на пути переноса заряда в цепи от кислорода до азота, обладают высокими значениями модуля коуплинг-вектора. Сказанное позволяет предположить, что колебаниями этих атомов и определяется вероятность неадиабатического перехода в основное состояние. На рис. 3 представлены значения модулей неадиабатических коуплинг-векторов атомов, имеющих наибольшие амплитуды колебаний в моде 98, выраженные в обратных атомных единицах длины:

$$\frac{1}{a_0} \approx \frac{1}{0,529 \times 10^{-10} \text{ м}} \approx 1,890 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

Пунктирной линией показано значение усредненного модуля коуплинг-вектора по всем тяжелым атомам комплекса ДМХ с молекулой воды. Кроме атома C_{12} , все атомы из представленных на рисунке имеют значение модуля коуплинг-вектора не ниже среднего, а для атомов C_3 и C_{11} его значение вдвое превышает среднее.

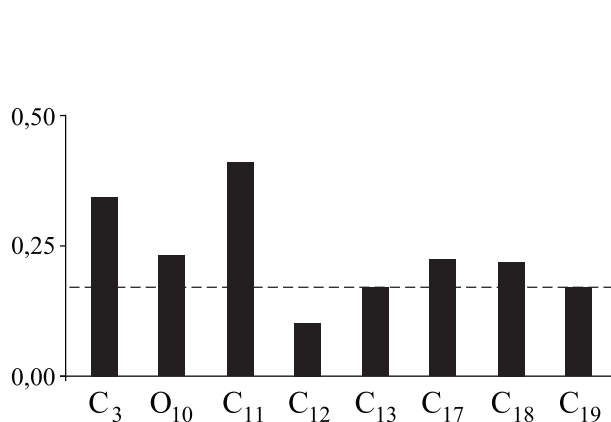


Рис. 3. Значения модулей неадиабатических коуплинг-векторов атомов, имеющих наибольшие амплитуды колебаний в моде 98. Пунктирной линией показана величина среднего значения коуплинг-векторов по всем тяжелым атомам

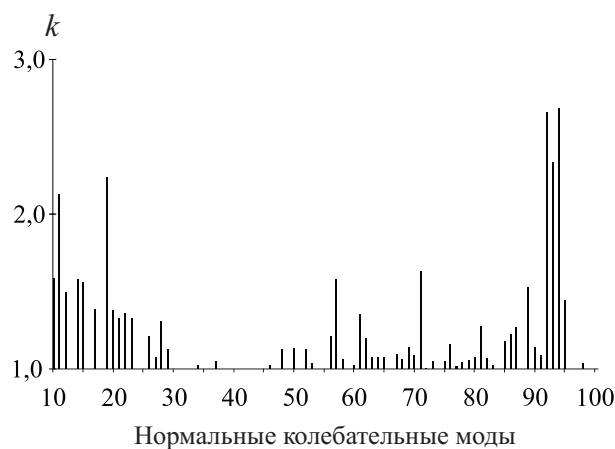


Рис. 4. Гистограмма распределения коэффициента асимметрии k по номерам нормальных колебательных мод комплекса ДМХ и молекулы воды

Чтобы выяснить принципиальную возможность когерентного управления, было проведено моделирование рассматриваемого комплекса методом НМД с начальными условиями, представляющими собой одновременное попарное возбуждение 98-й и всех остальных колебательных мод с различным сочетанием начальных фаз для двух мод. Для каждой пары мод производилось два расчета НМД длиной 100 фс со следующими значениями фаз:

- 1) первая мода — $\pi/2$, вторая мода — 0;
- 2) первая мода — 0, вторая мода — $\pi/2$.

При этом амплитуда возбуждения в двух расчетах была всегда одинакова и составляла 7 колебательных квантов в каждой колебательной моде. Для каждой моды был вычислен коэффициент асимметрии k ,

представляющий собой отношение вероятностей перехода P_{Π} , полученных в результате моделирования НМД с возбуждением 98-й и данной моды при двух разных сочетаниях начальных фаз движения по этим модам:

$$k_i = \frac{P_{\Pi}(98, i)}{P_{\Pi}(i, 98)}.$$

Здесь $P_{\Pi}(m, n)$ — вероятность перехода, рассчитанная по результатам моделирования НМД по формуле, приведенной выше в конце раздела 2 настоящей статьи, с начальной фазой движения по моде m с фазой $\pi/2$ и по моде n с фазой 0. Для наглядности представления данных на рис. 4 результаты показаны в виде отношения большей величины P_{Π} к меньшей (величина $k \geq 1$).

Как видно из гистограммы распределения коэффициента k по номерам нормальных колебательных мод (рис. 4), для некоторых мод вероятности неадиабатической релаксации различаются более чем в два раза при различных соотношениях начальных фаз.

Полученные результаты демонстрируют, что возбуждение начальных колебаний в комплексе ДМХ–вода по нормальной моде с частотой $1748,4 \text{ см}^{-1}$ существенно повышает вероятность процесса безызлучательной релаксации с нижнего возбужденного синглетного уровня в основное состояние. За колебание моды с этой частотой главным образом ответственны атомы анилинового кольца и карбонильной связи в молекуле ДМХ. При одновременном возбуждении по двум колебательным модам начальные фазы колебаний на ППЭ возбужденного состояния могут влиять на скорость релаксации. Иными словами, путем изменения начальных условий возбуждения при помощи фазовой модуляции возбуждающего импульса можно влиять на квантовый выход флуоресценции зонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисов О.М., Уманский С.Я.* Фемтохимия // Успехи химии. 2001. **70**, № 6. 515–538.
2. *Judson R.S., Rabitz H.* Teaching lasers to control molecules // Physical Review Letters. 1992. **68**, N 10. 1500–1503.
3. *Rabitz H., Vivie-Riedle R., Motzkus M., Kompa K.* Whither the future of controlling quantum phenomena? // Science. 2000. **288**. 824–828.
4. *Ogilvie J.P., Debarre D., Solinas X., Martin J.-L., Beaurepaire E., Joffre M.* Use of coherent control for selective two-photon fluorescence microscopy in live organisms // Optics Express. 2006. **14**, N 2. 759–766.
5. *Prokhorenko V.I., Nagy A.M., Waschuk S.A., Brown L.S., Birge R.R., Miller R.J.D.* Coherent control of retinal isomerization in bacteriorhodopsin // Science. 2006. **313**. 1257–1261.
6. *Savolainen J., Fanciulli R., Dijkhuizen N., Moore A.L., Hauer J., Buckup T., Motzkus M., Herek J.L.* Controlling the efficiency of an artificial light-harvesting complex // Proc. of the National Academy of Sciences (USA). 2008. **105**, N 22. 7641–7646.
7. *Гуларян С.К., Петрухин А.Н., Золотавин П.Н., Светличный В.Ю., Добрецов Г.Е., Саркисов О.М.* Флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон как детектор структурных различий субклеточных органелл *in situ* // Биологические мембраны. 2006. **23**, № 6. 514–520.
8. *Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю.* Сольватохромия и сольватофлуорохромия полосы внутримолекулярного переноса заряда в электронных спектрах растворов 4-диметиламинохалкона // Оптика и спектроскопия. 2006. **100**, № 5. 700–708.
9. *Romanov A.N., Gularyan S.K., Polyak V.M., Sakovich R.A., Dobretsov G.E., Sarkisov O.M.* Electronically excited states of a membrane fluorescent probe 4-dimethylaminochalcone. Results of quantum chemical calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. **13**. 9518–9524.
10. *Сороковой В.И., Добрецов Г.Е., Петров В.А., Никитина А.Н., Владимиров Ю.А.* Диметиламинохалкон как люминесцентный краситель, чувствительный к конформационным изменениям в белке // Докл. АН СССР. 1972. **206**, № 2. 500–502.
11. *Сакович Р.А., Поляк В.М., Гуларян С.К., Романов А.Н., Светличный В.Ю., Саркисов О.М.* Взаимодействие мембранного флуоресцентного зонда 4-диметиламинохалкон с гидроксильными группами окружения: квантово-химическое моделирование // Известия РАН. Серия химическая. 2013. **5**. 1142–1154.
12. *Barbatti M., Granucci G., Persico M., Ruckenbauer M., Vazdar M., Eckert-Maksic M., Lischka H.* The on-the-fly surface-hopping program system Newton-X: application to ab initio simulation of the nonadiabatic photodynamics of benchmark systems // J. Photochem. Photobio. A. 2007. **190**, N 2–3. 228–240.
13. *Tully J.* Molecular dynamics with electronic transitions // J. Chem. Phys. 1990. **93**. 1061–1071.
14. *Furche F., Hattig Ch., Klopper W.M., Sierka M., Weigend F., Ahlrichs R.* TURBOMOLE V6.0, 2009, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2007.
15. *Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В.* Практика суперкомпьютера “Ломоносов” // Открытые системы. 2012. **7**. 36–40.
16. *Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Саркисов О.М., Светличный В.Ю.* Природа влияния растворителя на квантовый выход свечения растворов флуоресцентного зонда 4-диметиламинохалкона // Оптика и спектроскопия. 2010. **109**, № 6. 978–981.

17. Гуларян С.К., Саркисов О.М., Добрецов Г.Е., Светличный В.Ю., Гостев Ф.Е., Антипин С.А. Флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон: влияние полярности среды на динамику процессов релаксации в возбужденном состоянии // Известия РАН. Серия химическая. 2004. № 8. 1607–1610.
18. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Светличный В.Ю. Некоторые особенности влияния фенолсодержащих растворителей на смещение спектров поглощения и флуоресценции растворов 4-диметиламинохалкона // Оптический журнал. 2007. 74, № 4. 3–8.
19. Фролов А.К., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Шиенок А.И., Кольцова Л.С., Зайченко Н.Л., Саркисов О.М. Фемтохимия бифункциональных фотохромных соединений — салицилидениминоспиронафтооксазинов // Известия РАН. Серия химическая. 2009. 4. 780–788.

Поступила в редакцию
04.09.2013
