

На правах рукописи



Томилин Феликс Николаевич

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

1.3.12. Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора физико-математических наук

Красноярск – 2022

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН)

Научные консультанты:

Овчинников Сергей Геннадиевич, профессор, доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией физики магнитных явлений ИФ СО РАН;

Аврамов Павел Вениаминович, доктор физико-математических наук, Национальный Университет Кёнпук, Колледж естественных наук, профессор Факультета химии, г. Тэгу, Республика Корея

Официальные оппоненты:

Квашнин Дмитрий Геннадиевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, старший научный сотрудник;

Некрасов Игорь Александрович, член-корр. РАН, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Цирельсон Владимир Григорьевич, профессор, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», заведующий Кафедрой квантовой химии

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится 30 сентября 2022 года в 14:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.228.01 в ИФ СО РАН, по адресу: 660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук



А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Создание новых функциональных материалов с заданными свойствами является приоритетной и важной задачей физики конденсированного состояния. Интерес связан с новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, а также с перспективами создания как оптических устройств, так и устройств электроники и спинтроники. Функциональные материалы обладают широким спектром уникальных оптических и светоизлучающих, магнитных и электрических, химических и биологических свойств. Структура материала определяется составом, условиями получения и, в свою очередь, определяет физико-химические свойства. Фундаментальное исследование атомной и электронной структуры функциональных материалов позволяет разобраться с природой наблюдаемых в них физических явлений, и, на следующем этапе, перейти к созданию материалов с заданными свойствами. В современных условиях, в связи с возросшей производительностью компьютеров, для моделирования свойств имеющихся и новых материалов применяются методы на основе теории функционала плотности. Данные методы позволяют получать, на фундаментальном уровне, информацию об атомной структуре, электронном строении, фотофизических состояниях, химических свойствах и т.д. В работе исследованы функциональные материалы для оптоэлектроники, биомедицинских и магнитных применений и показано, что применение теории функционала плотности для моделирования структуры и свойств материалов позволяет описывать с хорошей или высокой точностью их основные свойства. Часто новые физические свойства возникают в результате изменения структуры соединений, при этом возможно последовательно рассматривать эффект структуры на различные свойства и предсказывать новое применение уже существующим материалам после соответствующей модификации. Интерпретация полученных расчётных данных ведёт к новому пониманию свойств функциональных материалов.

Актуальность темы исследования. «Функциональные материалы» должны иметь конкретные, желательно настраиваемые, физические и химические свойства для того, чтобы находить своё применение в науке и технике. К таким материалам можно отнести композиты, сплавы, гибридные структуры, синтетические, биополимерные соединения, конъюгаты и т.д. При создании веществ с новыми свойствами иногда требуется усиление или, наоборот, подавления каких-либо имеющихся свойств в материале т.е. доработка (улучшение, тюнинг) материала. При этом в последнее время получают широкое распространение так называемые гибридные функциональные материалы – сочетающие в себе свойства других (двух или более) материалов. Для понимания процессов, приводящих к появлению тех или иных свойств материала, надо знать его атомную и электронную структуру, Имея данную информацию возможно ускоренно и целенаправленно менять свойства материала.

Для получения информации о структуре вещества обширно используются такие экспериментальные подходы как дифракционные методы, оптическая спектроскопия, и другие. Несмотря на то, что экспериментальные методы хорошо развиты, обойтись без привлечения теоретических представлений, как правило, не удаётся. Более того, теоретические методы дают возможность «предсказывать» изменение структуры и свойств вещества, при изменении внешних условий или при замещении какого-либо элемента. Определение пространственных структур с помощью дифракционных

методов обеспечивает значительный прогресс в понимании механизмов формирования свойств новых функциональных материалов с широким спектром применений в физике химии и биологии, но пространственная структура обеспечивает информацию только о статическом состоянии материала. Основная проблема большинства экспериментальных методов заключается в том, что проводимые исследования атомной и электронной структур не дают прямой информации об объекте, поскольку условия измерения параметров очень часто отличаются от нормальных условий в основном состоянии. Восполнить этот пробел позволяют современные методы и подходы, основанные на теории функционала плотности, которые, в настоящее время, широко применяются для решения задач подобного уровня. А если говорить об исследованиях возбуждённых состояниях, то применение расчётных методов становится необходимым для понимания сути происходящих процессов. При этом часто бывает так что открываются новые интерпретации и появляются неожиданные сферы применения уже имеющихся материалов только на основе теоретических расчётов.

В работе изучены различные функциональные материалы: это и наноструктуры на основе углерода; органические красители и органические светоизлучающие полимеры; органические молекулы, выступающие в качестве коммуникации насекомых; фотопротеины; биополимеры на основе нуклеиновых кислот; магнитные MAX фазы; плоские структуры, состоящие из биграфена и $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Все эти материалы имеют широкое применение в электронике, спинтронике, в магнитных приложениях, в качестве красителей лазеров, OLED, катализе, в экологии, медицине, био- и наносенсорике и т.д. Работа нацелена на выявлении имеющихся и прогнозировании новых, прежде всего, фотофизических и магнитных свойств посредством изменения структуры функциональных материалов. При исследовании данных материалов приходилось решать разнообразные задачи с помощью методов, основанных на теории функционала плотности.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью диссертационной работы является выявление влияния структуры функциональных материалов на оптические, магнитные и физические свойства с помощью метода функционала плотности. Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. выяснить магнитные и антиоксидантные свойства эндоэдральных комплексов Gd с фуллеренолами на основе C_{82} при взаимодействии их с активными формами кислорода для применения в медицинских приложениях;
2. разработать теоретико-экспериментальный подход позволяющий расшифровывать сложный контур в оптических спектрах красителей с множеством ионных форм в протонных растворителях;
3. выявить влияние замещения в цепи сополифлуорена на оптические свойства для того, чтобы выработать рекомендации для синтеза органических светоизлучающих молекул;
4. исследовать процесс флуоресценции целентерамида в зависимости от окружения для выработки рекомендаций по созданию фотопротеинов с заданными свойствами;
5. рассчитать фотофизические характеристики феромонных молекул и провести анализ структурных изменений в возбуждённом состоянии для оценки их устойчивости к излучению с использованием DFT расчётов;
6. разработать теоретико-экспериментальную методику для получения атомной и

электронной структуры биополимеров как первый шаг для разработки новых функциональных терапевтических материалов;

7. предсказать новые магнитные и физико-химические свойства структур на основе МАХ фаз, биграфена, $g-C_3N_4$ с различными металлами на поверхности и гибридных кристаллов для более глубокого применения данных материалов.

Научная новизна

- ❖ Разработан теоретико-экспериментальный подход позволяющий расшифровать сложный контур в оптических спектрах красителей с множеством возможных ионных форм в протонных растворителях. Для этого подготовлена и апробирована методика расчёта с применением гибридного функционала плотности ВЗLYP, в комбинации с базисом, учитывающим диффузные и поляризационные функции и моделью континуального растворителя с учётом неравновесной релаксации растворителя.
- ❖ Исследовано влияние структурных особенностей в цепи сополифлуорена на уменьшение ширины щели, что открывает возможности по созданию органических светоизлучающих молекул с заданными оптическими характеристиками.
- ❖ Была предложена методика для анализа антиоксидантных свойств молекул фуллеренолов. Для этого использовали данные о дипольных моментах, потенциале ионизации и сродства электронов, энергетических данных о граничных молекулярных орбиталях и химических индексов.
- ❖ Была обнаружена и изучена сложная флуоресценция целентерамида состоящая из флуоресценции в ближней УФ-области и сине-зелёной области.
- ❖ Теоретическое исследование атомной и электронной структуры молекул феромонов в основном и возбуждённом состояниях позволило выявить их фотофизических характеристики и оценить химическую устойчивость под воздействием различных факторов среды.
- ❖ Разработан подход для получения трёхмерной атомной структуры молекул аптамеров. Данный подход является универсальным для расшифровки данных малоуглового рентгеновского рассеяния синхротронного излучения для малых наночастиц в растворах и позволяет в будущем значительно упростить создание новых функциональных молекул.
- ❖ Предложено усовершенствование имеющихся магнитных МАХ материалов посредством формирования биграфена и $g-C_3N_4$ с различными металлами на поверхности МАХ фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

- ❖ Информация об антиоксидантных свойствах эндоэдральных комплексов Gd с фуллеренолами на основе C_{82} позволяет видеть перспективу применения данных соединений наноматериалов в медицине и в практике магнитно-резистивной томографии.
- ❖ Результаты изучения систем с сополимерами показали, что поиск новых улучшенных для практики оптоэлектронных свойств в данных материалах можно успешно моделировать перед синтезом.
- ❖ Универсальный подход для изучения устойчивости молекул феромонов с помощью методов функционала плотности позволяет получить основные физические характеристики молекул и оценить их устойчивость к различным факторам среды.

- ❖ Методика по расчётам фотопротеинов и субстратов к ним, полученная в ходе исследования, может быть востребована для дальнейших работ в этой области. На данный момент не все белки поддаются кристаллизации и расчёты помогают разобраться с природой влияния аминокислотного окружения на свойства эмиттеров, что в свою очередь позволяет, путём замещения аминокислот, создавать новые мутантные формы протеинов с заданными свойствами.
- ❖ Разработан подход для получения молекулярной структуры аптамеров в комбинации малоуглового рентгеновского рассеяния и теоретического моделирования. Данный подход оригинален и технологичен, что открывает большие возможности по широкому применению данной методики для подбора новых функциональных аптамеров под конкретные задачи.
- ❖ Полученные расчёты показали, что гибридные структуры, состоящие из МАХ фаз, биграфена и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и т.д. с различными металлами на поверхности имеют многообещающее применение в спинтронике и сенсорике.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Эндодральные комплексы $\text{Gd}@C_{82}O_xH_y$ имеют сложную структуру с различными функциональными группами, такими как карбокси-, гидрокси- и кислородных мостиков на углеродном каркасе что подтверждается сопоставлением теоретических и экспериментальных данных. При этом данные комплексы обладают благоприятными антиоксидантными свойствами для биомедицинских применений.
2. Рассчитаны спектры поглощения и испускания материалов для оптоэлектроники на основе флуоресцеина, эозина и эритрозина с помощью теории функционала плотности. В комбинации с экспериментальными данными, развит подход, который позволяет расшифровать сложный контур в спектрах систем с множеством таутомерных форм. Показано, что несмотря на схожий набор ионных и молекулярных форм, спектральные свойства исследованных флуоресцеиновых красителей существенно зависят от типа замещающего галогена, влияющего на хромофорную группу.
3. Влияние пути сопряжения на оптические характеристики сополифлуорена неоднозначно, и зависит от того, какая хромофорная группа включена в цепь. Наличие слабополярного растворителя приводит к незначительному батохромному сдвигу спектров поглощения для светоизлучающих сополимеров.
4. Результаты моделирования структурных и электронных свойств таких функциональных молекул как феромонов в основном и возбуждённом состоянии показывают наличие взаимосвязи между структурными характеристиками молекул и механизмами коммуникации насекомых.
5. Построена модель фотофизических процессов фотопротеина обелина на основе расчётов методом функционала плотности. Показано, что экспериментально наблюдаемая длина волны излучения соответствует процессам «с переносом протона» между эмиттером и функциональными группами в активном центре. Показана роль заместителей активного центра на формирование фотофизических свойств. Фотовозбуждение в верхние электронно-возбуждённые для молекулы целентерамида в состоянии на 260–300 нм вызывает дополнительную, к синезелёной, флуоресценцию в ближней УФ-области.
6. Разработан подход для восстановления молекулярной структуры молекул аптамеров

в сочетании малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и теоретического моделирования. Получена количественная картина связывания конъюгатов аптамера с помощью анализа разложения энергии парного взаимодействия, тем самым, создана основа для целенаправленного синтеза или улучшения имеющейся технологии синтеза конъюгатов аптамеров с магнитными наночастицами.

7. Моделирование магнитных МАХ фаз, с различным уровнем замещения, показывает перспективу их применения в спинтронике и медицинских приложениях. В качестве совершенствования данных материалов предлагается использовать гибридные структуры, состоящие из МАХ материалов, биграфена и $g-C_xN_y$ с различными переходными металлами на поверхности. Уникальная атомная и электронная структура и спиновые свойства нанопоровых двумерных гетероструктур Металл/биграфен и Металл/ $g-C_3N_4$ перспективны для приложений в спинтронике и в качестве сенсоров.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертации, получены автором, либо при его непосредственном участии. Автор ставил цели и задачи, проводил анализ экспериментальных данных, создавал методики расчётов, строил модели, выполнял расчёты, обеспечивал выполнение задач, предлагал физическую интерпретацию полученных результатов и участвовал в обсуждении результатов. Автор благодарен своим учителям проф. С.Г. Овчинникову и П.В. Аврамову за многолетнее успешное сотрудничество и консультирование на всех этапах подготовки работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность данных, полученных в представленной диссертации, обеспечена применением стандартных методов расчётов и базисов волновой функции с использованием стандартных и широко известных программ для квантовохимических расчётов. Результаты, полученные для верификации новых методик, совпадали с известными литературными данными. Все полученные результаты расчётов воспроизводимы и повторяемы. Основные результаты диссертационной работы представлялись и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах, совещаниях: на семинарах, коллоквиумах, открытых лекциях Института физики СО РАН им. Киренского (Красноярск), Сибирского федерального университета, Института катализа СО РАН им. Борескова (Новосибирск), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Цукуба, Япония), Института теоретической химии им. Фукуя Университета Киото, Япония, Государственный Университет Нагои, Япония. Представлялись в качестве стендовых, устных и приглашённых докладов на следующих международных конференциях: Functional Materials – ICFM-2021, Alushta, Crimea, 2021; 2nd FunMAX Workshop, Красноярск-2021; XVIII молодёжной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике. Иркутск-2021; 15th International Conference on Pulse Lasers and Laser Applications – AMPL-2021; 14th International Conference on Pulse Lasers and Laser Applications – AMPL-2019; XXV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-25, Крым) 2019; 1st International Conference “Aptamers in Russia 2019”; XIX симпозиума «Сложные системы в экстремальных условиях». Российской академии наук». Красноярск, 2018; XVI Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике, Иркутск-2018; Четвёртый

междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Санкт-Петербург-2018; 14-я Российская школа-симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования». Новый Афон, Абхазия-2017; X юбилейной Межрегиональной научно-практической конференции, Красноярск-2017; «Физика - наукам о жизни» Санкт-Петербург-2016; XVIII Всероссийского симпозиума с международным участием. Красноярск-2016; XV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике. Иркутск-2016; Ecological Modelling for Ecosystem Sustainability in the context of Global Change (ISEM 2013); XIII Международную конференцию по люминесценции и лазерной физике. Иркутск-2012; 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence. Гуэльф, Канада-2012; Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Экология. Человек. Общество», Украина, Киев-2012; 7th European Conference on Ecological Modeling - ECEM 2011, (Trento, Italy); VI Съезда российского фотобиологического общества, Шепси-2011; 16th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence., Лион, Франция-2010; Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых учёных «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании» года, Уфа-2010; 15th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (15th ISBC) Shanghai, China-2008; The scientific conference of student of physics, Krasnoyarsk-2007; The Chemistry and chemical technology in XXI century, Tomsk-2007.

Соответствие работы паспорту специальности. Диссертационная работа отвечает заявленной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния а также 1.3.12. Физика магнитных явлений и соответствует формулам специальностей «Теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твёрдом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и «Изучением: взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями, а также разработкой материалов с заданными магнитными свойствами...». Кроме того, работа согласуется с пунктом 1, 2 и 4, паспорта специальности 1.3.8. и пунктами 1, 3, 5 специальности 1.3.12.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 31 статья в рецензируемых журналах из списка включённых ВАК РФ в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий для публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени доктора наук, 2 монографии, одна глава в монографии и 41 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём составляет 274 страницы, включая 81 рис. и 17 таблиц. Цитированная литература состоит из 360 наименований.

Благодарности фондам. Работа выполнена при финансовой поддержке фондов: РФФИ (гранты: 07-04-96802-р_енисей_a; 08-04-05003-б; 09-04-00412-а; 07-04-00930-а; 09-02-92107-ЯФ_a; 09-04-12022-офи_м; 13-04-00375-а; 15-03-06786; 16-04-00132-А; 18-29-19003-мк; 18-44-242002-р_мк; 19-02-00450-А; 19-54-53004-ГФЕН_a); Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фондом поддержки научной и научно-технической деятельности №16-44-243019); СФУ (Молодёжный грант 2008 г;

Государственное задание № 16.1455.2017/ПЧ (СФУ ГЗ-14)); Сибирского отделения РАН и Китайской АН, (2009-2011, проект №2); ФЦП «Кадры» (2010-2012 № П333); Госпрограммы Правительства России (№ 11. G34.31.058); Госпрограммы Президента России «Научная школа» (№ 1044.2012.2.); Мегагранта Правительства России (075-15-2019-1886). РНФ – № 21-12-00226. Работы выполнялись при технической поддержке: Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МВС-100К и МВС-10П); суперкомпьютерного комплекса МГУ – СКИФ МГУ «Чебышёв».

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение представляет общую характеристику работы с обоснованием актуальности и формулировками цели и задач, приведены основные результаты, отмечены новизна, научное и практическое значение, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена квантовохимическим методам и подходам, используемых в работе. Глава показывает краткую информацию по формализму, методам, подходам и базисам с акцентом на применение. Более подробно, для удобства, предложена соответствующая литература [указана в конце I главы]. Отдельно освещены вопросы, редко встречающиеся в учебной литературе. Это, например, касалось моделей поляризованного континуума [1,2], расчёт TDDFT с учётом неравновесной сольватации [3]. В основном исследовании использовался широко известный метод функционала плотности B3LYP реализованный в таких квантовохимических программах как GAMESS [7], VASP [6] и CRYSTAL17 [10].

Вторая глава посвящена флуоресцеиновым и флуореновым красителям. **Флуоресцеиновые красители** представляют собой гомологичный ряд соединений на основе флуоресцеина с постепенным замещением атомов водорода атомами галогенов (бром, йод и т.д.). Красители многоступенчато диссоциируют, это приводит к разнообразию их ионных и таутомерных форм в широком интервале pH, вследствие этого их широко применяют для различных приложений. Флуоресцеин и его производные – хорошо известные флуоресцентные зонды. Благодаря высокой поглощающей способности, квантовому выходу и фотостабильности красители на основе флуоресцеина используются в качестве флуоресцентных сенсоров для маркировки и визуализации бесцветных систем (живых клеток, систем доставки лекарств), ферментов, белков, мицелл, углеродных нанотрубок, используют как сенсоры на основе FRET, а также как спектральные индикаторы pH, вязкости и давления. Из-за изменений в структуре хромофора при протонировании флуоресцеин может быть использован для изучения ионной связи в протонодонорных биологических макромолекулах и полимерах. Благодаря протеканию трёхступенчатой диссоциации в водных растворах флуоресцеиновые красители (эозин, эритрозин) могут пребывать в дианионной, моноанионной, нейтральной и катионной формах и дополнительно иметь ряд таутомеров одного и того же ионного состояния. Из-за того, что протонирование/депротонирование зачастую происходит в хромофорной группе, подобные изменения самым радикальным образом сказываются на спектрах поглощения и испускания. В отличие от хорошо изученных спектров поглощения, спектры испускания не до конца понятны из-за их сильного перекрытия, а также переноса протона в электронно-возбуждённых состояниях.

Моделирование структуры, электронных и колебательных спектров дианионов и других протолитических форм флуоресцеина в разных растворителях широко представлено в литературе. Однако корректное сопоставление этих результатов с

теоретическими связано с преодолением ряда проблем: широкие и зачастую перекрывающиеся вибронные полосы поглощения и испускания различных протолитических и таутомерных форм (рис. 1) затрудняют соотнесение экспериментальных и теоретических данных для чисто электронных переходов; различные протолитические и таутомерные формы могут присутствовать в растворе одновременно с различным вкладом; конкуренция излучательного процесса и переноса протона в возбуждённом состоянии может приводить к тому, что поглощает одна протолитическая форма, а излучает – другая. Для преодоления указанных трудностей и повышения информативности совместного использования спектральных и теоретических методов приходится использовать новые подходы. В данной работе найден оптимальный по результативности квантовохимический способ расчёта молекулы флуоресцеина. Для определения количества флуоресцирующих ионных форм использован анализ распределения положения электронного перехода в широком диапазоне рН. Метод линейной регрессии положения максимумов поглощения и испускания экспериментальных и рассчитанных электронных переходов использован для выбора реализуемых экспериментально наборов таутомерных форм.

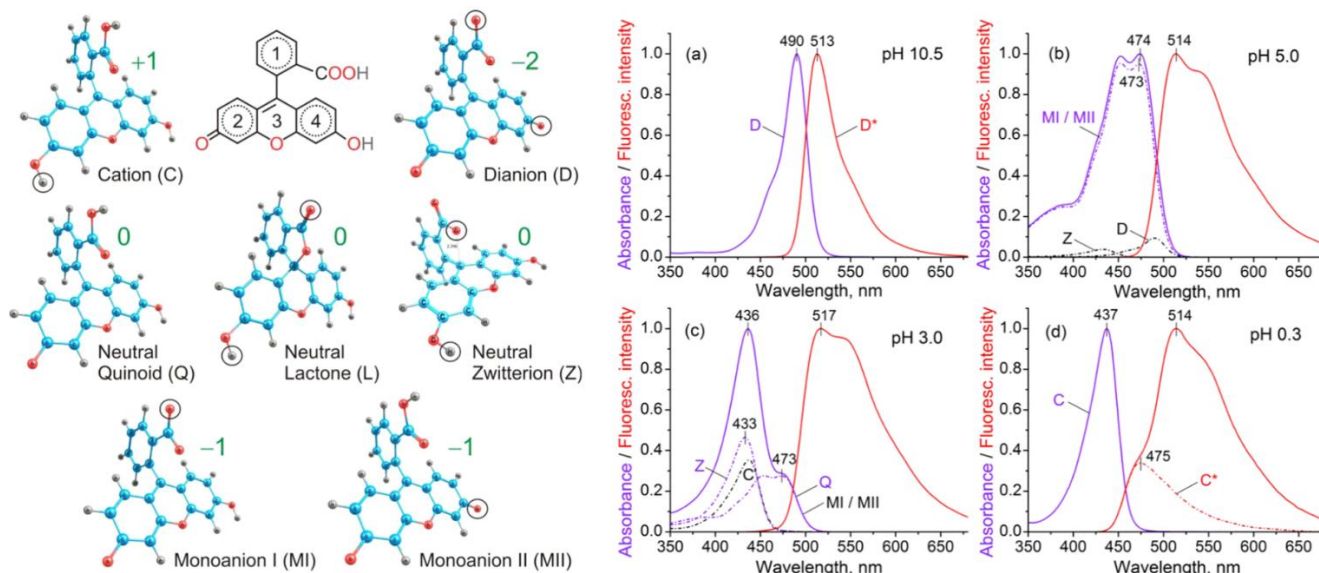


Рис. 1. Структура ионных форм флуоресцеина (слева) и экспериментальные спектры поглощения и испускания (справа) при различных значениях рН, теоретическое разложение комплексного спектра на индивидуальные таутомерные формы – пунктирные линии

Наличие нескольких максимумов и/или плеч в одном контуре (рис. 1) может свидетельствовать: 1) о присутствии колебательной структуры рассматриваемого электронно-колебательного состояния; 2) об одновременном существовании нескольких ионных и/или таутомерных форм с характерными максимумами; 3) о наложении высоковозбужденных электронно-колебательных состояний. Ситуацию с соотношением пиков испускания к различным ионным состояниям осложняет конкуренция излучательного процесса и переноса протона в возбуждённом состоянии, которая может приводить к тому, что поглощает одна протолитическая форма, а излучает – другая. В литературе нет единого мнения по поводу числа флуоресцирующих форм. Не вызывает сомнения положение максимума испускания дианиона на 513 нм (рис. 1). Спектр испускания катиона также может быть получен

в «чистом» виде в более кислых растворах, чем рН 0.5, где пик катиона проявляется в виде плеча в районе 470 нм. Близость значений максимума для ионных форм, кроме D и C, может быть связана с тем, что широкий спектр испускания представляется собой совокупность спектров испускания нескольких ионных форм с различным квантовым выходом, из которых дианионная имеет максимальное значение.

Поиск равновесной геометрии основного и возбуждённого состояния проводили для всех таутомерных форм флуоресцеина в симметрии C_1 с помощью PCM/B3LYP/aug-cc-pVDZ, спектральные свойства считали с помощью метода TD-DFT. Для спектров поглощения наблюдается однозначное соотношение результатов расчёта и эксперимента во всех случаях. Для моноанионной формы таутомерам MI и MII была предположительно сопоставлена одна и та же длина волны. В спектрах испускания однозначное соответствие экспериментальных и теоретических результатов было установлено для дианионной и катионной форм. На Рис. 2 приведена зависимость экспериментальных длин волн поглощения D, MI, Q, Z, C и испускания D, C от расчётных, которая оказалась линейной с высоким линейным коэффициентом корреляции $R = 0.99$. Найденная линейная регрессия говорит о корректности единого теоретического подхода при описании различных ионных форм флуоресцеина. Одинаковые спектральные свойства в поглощении для Z и C форм обнаружены как в расчёте (412 нм), так и в эксперименте (436, 437 нм). Близкие спектральные свойства в поглощении показывают MI и Q формы: 448, 452 нм – расчёт (разница 4 нм), 474 и 477 нм – эксперимент (разница 3 нм), соответственно. Подобная разница (около 2 нм) была обнаружена в положении 00-перехода между моноанионной и нейтральной формами при совместном анализе спектров поглощения и испускания (рис. 2). Полученное согласие между электронной структурой, рассчитанными спектральными характеристиками и экспериментальными данными говорит об адекватности теоретического подхода.

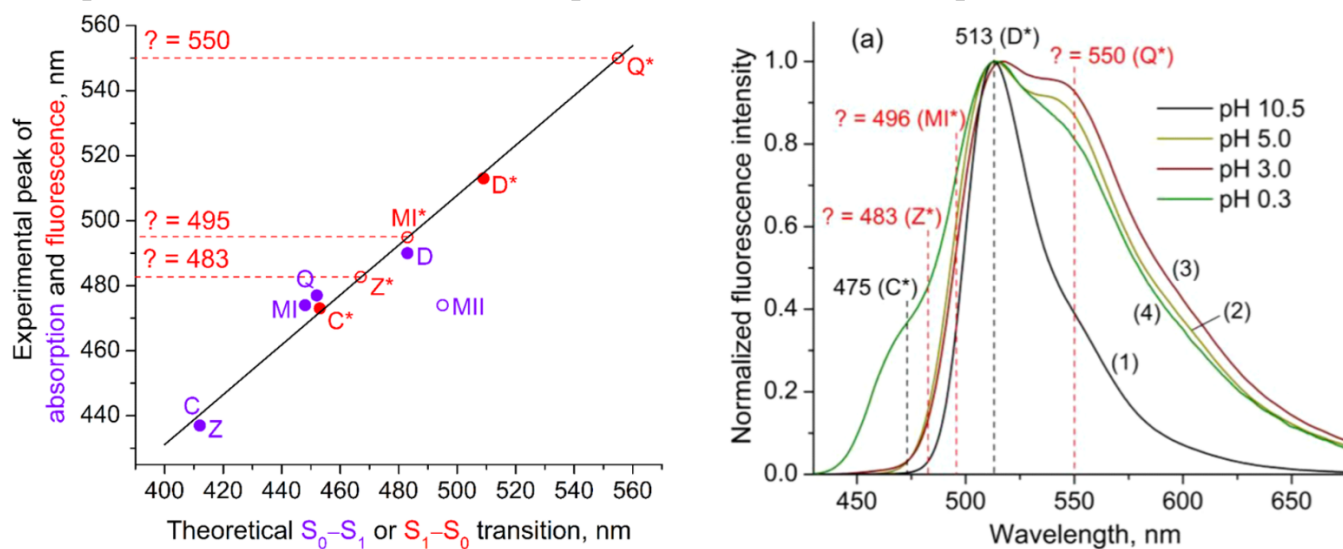


Рис. 2. Корреляция между расчётными и экспериментальными значениями в спектрах поглощения (фиолетовые) и флуоресценции (красные) различных форм (слева) и наложение (справа) предсказанных длин волн для MI, Z, Q на экспериментальные спектры испускания при разных рН

Найденная линейная регрессия может быть использована для прояснения «спорных» моментов, касающихся выбора таутомерных форм и экспериментальных значений электронных переходов. Например, известно, что из двух таутомерных

форм моноаниона (MI, MII) экспериментально реализуется MI форма с длиной волны 474 нм. Точка, соответствующая форме MI, ложится на линию регрессии, что является дополнительным аргументом в пользу существования данной таутомерной формы. MII выпадает из линейной зависимости (рис. 2).

С использованием полученной линейной корреляции было предложено решение для определения экспериментального значения длин волн испускания MI, Q и Z («?» на рис. 2.). Определенные методом экстраполяции линейной зависимости длины волн испускания хиноида, моноаниона и цвиттериона составляют 549, 494 и 482 нм, соответственно. Линии 549 и 494 нм действительно присутствуют в сложном контуре испускания (рис. 2). Вклад полосы цвиттериона на 482 нм незначителен.

Резюмируя, можно сказать, что при $0,5 < \text{pH} < 6$, форму контура испускания можно интерпретировать как результат испускания различных ионных форм, сформировавшихся как в результате прямого возбуждения, так и в результате переноса протона во флуоресцентном состоянии флуоресцеина. Так, уширение в области 495 нм можно отнести к присутствию MI формы. Пик в районе 550 нм можно соотнести с появлением хиноидной формы, а пик 474 нм при низких pH ($\text{pH} < 0,5$) с катионной формой. При этом доминирующей флуоресцентной формой в широком интервале pH остаётся дианионная форма с испусканием на 513 нм, положение которой во многом определяет максимум испускания смеси ионных форм.

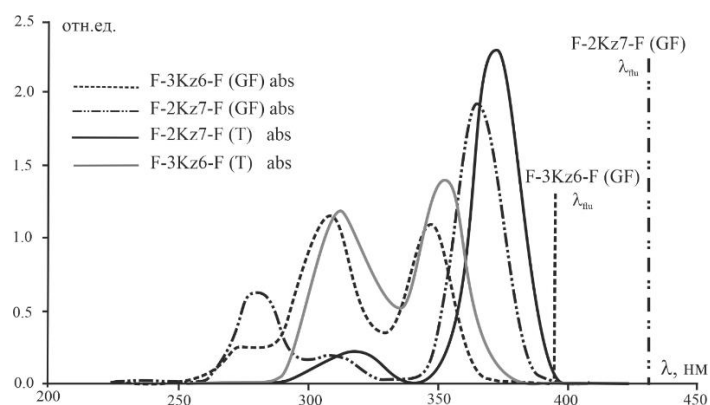
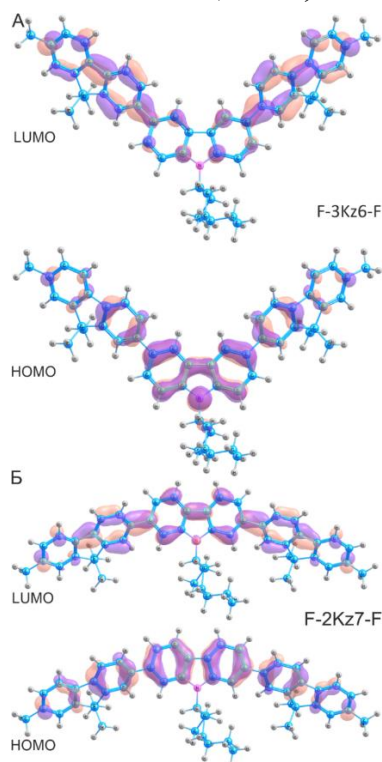
По отработанной методике изучены спектральные свойства ионных форм эозина и эритрозина. Наименее изученными среди флуоресцеиновых красителей являются эозин и эритрозин – содержащие тяжёлые атомы *Br* и *I*, у которых определенными считаются только дианионная форма. Данные красители интересны тем, что введение заместителей в общем случае снимает запрет и увеличивает интенсивность поглощения света, что наблюдается при галогензамещении водорода на бром и йод для флуоресцеиновых красителей. Подход, основанный на сопоставлении расчётных и экспериментальных данных, был использован для идентификации других протолитических форм в спектрах поглощения и флуоресценции эозина и эритрозина. Рассчитанные коэффициенты корреляции *R* для длин волн и частот переходов составляют 0,97 и 0,96 для эозина и эритрозина, соответственно. Линейная регрессия может быть использована для уточнения назначения таутомерных форм в экспериментальных спектрах. Полученную линейную регрессию для расчётных и экспериментальных энергий переходов по D, D*, MII, Q и C-формам можно использовать для прогнозирования спектров флуоресценции ионных и молекулярных форм, экспериментальное определение которых невозможно. Для этого по найденным уравнениям регрессии с учётом рассчитанных энергий испускания были определены значения максимумов в спектрах флуоресценции. Расчёты позволяют понять физические механизмы, протекающие в фотовозбуждённых состояниях. Все рассчитанные структуры меняют атомную структуру при переходе в равновесное возбуждённое состояние. Наибольшая разница между геометрией молекулы в основном и возбуждённом состоянии заметна у хиноида и моноаниона II у которых происходит поворот карбоксильной группы относительно моноцикла 1, при этом моноцикл 1 поворачивается относительно трицикла. Это может быть объяснением того, что моноанион II и хиноид красителей имеют самую длинноволновую флуоресценцию.

Исследовано влияние сопряжения в цепи молекул сополифлуорена на спектральные свойства. Сополифлуорены относятся к классу полимерных материалов. Они сочетают в себе важные полупроводниковые свойства, такие как люминесценция, электропроводность с привлекательными свойствами полимеров – эластичность, простота изготовления. Их оптоэлектронные свойства зависят от хромофорных компонентов, обладающих расширенными возможностями по сопряжению. Чтобы обеспечить высокую интенсивность белой электролюминесценции, содержание в сополимере люминофоров должно быть подобрано и выдерживаться с точностью до десятых долей процента. Это с точки зрения химического синтеза представляет сложную задачу, но квантово-химические расчёты позволяют выявить степень влияния различных факторов на оптические свойства полимера, и способствовать целенаправленному синтезу полимеров. Флуорен является основной повторяющейся частью в производных полифлуорена. Так как степень делокализации и пространственное расположение орбиталей в молекуле зависит от донорных или акцепторных свойств заместителей, и ширина запрещённой зоны может быть различна. Такой химический контроль над шириной запрещённой зоны непосредственно влияет на цвет молекулы, это достигается путём ограничения энергии света, которое молекула поглощает. Молекулы флуорена чаще всего соединяются в положениях 7,2 и 3,6 для образования производных полифлуорена. Интерес к производным полифлуорена вырос из-за высокой квантовой эффективности люминесценции, термической стабильности и возможности регулировать цвет, все это достигается путём внедрения сопряжённых мономеров с небольшой шириной запрещённой зоны. Число исследований в этой области значительно возросло, из-за возможного применения сополифлуоренов в органических светоизлучающих диодах. Для органических диодов предпочтительнее всего использовать полифлуорены, потому что они являются единственным классом сопряжённых полимеров, которые могут излучать цвета, охватывающие всю видимую часть спектра, также они обладают высокой эффективностью и низким рабочим напряжением.

В работе стояла актуальная задача в исследовании оптических свойств эффективно люминесцирующих сопряжённых сополимеров на основе флуорена, а также влияние растворителя и места присоединения мономеров флуорен (F) – карбазол (Kz) на спектры поглощения и люминесценции. Поэтому на первом этапе происходило построение различных конформеров F-2Kz7-F и F-3Kz6-F (рис. 3, А и Б). Полученные структуры оптимизировали с использованием V3LYP/6-31(p,d). Спектры получали при помощи метода TD/V3LYP/6-31(p,d). Для расчёта длины волны излучения была оптимизирована геометрия молекулы в возбуждённом состоянии, а затем была рассчитана разница между основным и возбуждённым состоянием для данной атомной структуры, что, по сути, является длиной волны люминесценции.

Для того чтобы прогнозировать, как различное положение присоединения карбазола к флуорену влияет на оптические характеристики полимера, в работе строились ВЗМО и НВМО (рис. 3). В молекуле F-3Kz6-F электронная плотность ВЗМО локализуется в основном на карбазоле, однако в образовании НВМО основной вклад вносят электроны атомов флуорена, и лишь в незначительной степени хромофора, при этом электроны азота практически не участвуют в образовании НВМО (рис. 3, А). У молекулы F-2Kz7-F в образовании ВЗМО в равной степени

участвуют электроны атомов карбазола и флуорена. При образовании НВМО изменяется лишь характер связывания орбиталей. При таком распределении электронной плотности увеличено число подвижных носителей заряда, по сравнению с молекулой F-3Kz6-F, что приводит к снижению барьера для переноса электронов на низшую вакантную молекулярную орбиталь. Такое распределение приводит к понижению энергии как НВМО с $-0,80$ до $-1,16$ эВ, так и энергии ВЗМО с $-4,83$ до $-4,96$ эВ. При таком строении молекулы достигается наименьшая ширина энергетической щели $3,80$ эВ.



↑ Рис. 4. Спектры поглощения (abs) и длина волны люминесценции (λ_{flu}) молекул F-2Kz7-F и F-3Kz6-F в газовой фазе (GF) и в толуоле (T)

← Рис. 3. Вид граничных молекулярных орбиталей молекул F-3Kz6-F (A) и F-2Kz7-F (B)

Были рассчитаны спектры поглощения и люминесценции сополифлуоренов в вакууме и в присутствии растворителя – толуола (рис. 4). Расчёты показали, что в молекуле с местом присоединения 3 и 6 максимум поглощения приходится 347 нм в вакууме, а в присутствии растворителя пик сдвигается на 6 нм. При этом интенсивность полос поглощения увеличивается в присутствии толуола. Длина волны люминесценции молекулы составила 395 нм. Для сополифлуорена с местом присоединения карбазола в положении 2 и 7 максимум поглощения составил 366 нм в вакууме и 373 нм в толуоле (сдвиг пика на 7 нм), при этом интенсивность пиков так же возросла. Длина волны излучения в вакууме составила 431 нм. Сравнение спектров в вакууме и в растворителе показывает, что для обеих молекул наблюдался незначительный батохромный сдвиг пиков поглощения. Это связано с тем, что взаимодействие растворителя и растворенного вещества, прежде всего, изменяет разность энергий между основным и возбуждённым состоянием.

Третья глава посвящена исследованию наноструктур на основе углерода. Существует большой интерес к определению антиоксидантной активности лекарственных форм, биологически активных веществ и пищевых продуктов. Отличительной особенностью фуллеренов и большинства производных на их основе является низкая токсичность и способность выводиться из организма. В живых организмах непрерывно протекают реакции одноэлектронного восстановления, приводящего к формированию промежуточных продуктов восстановления молекулы

кислорода. Образуемые таким образом химические соединения относятся к различным группам веществ как нерадикальной, так и радикальной природы, общим характерным свойством которых является высокая реакционная способность, вследствие чего они получили обобщённое название – активные формы кислорода (АФК или ROS). Они представляют собой серию промежуточных продуктов, которые образуются в процессе восстановления O_2^- , $\cdot OH$ и H_2O_2 , являясь сильными окислителями. Водорастворимые производные металлофуллеренов, содержащие гадолиний, являются перспективными кандидатами для новых контрастных агентов, используемых в магнитно-резонансной томографии для выявления рака на ранней стадии, из-за их высокой релаксирующей способности и характерной инкапсуляции ионов лантаноидов (Gd^{3+}), предотвращающей их высвобождение в биоокружение. Поиск перспективного антиоксидантного материала для биологических процессов на основе фуллеренолов $C_{82}O_xH_y$ является актуальной задачей. Для этого, в работе, находили равновесную геометрию фуллеренолов с атомом Gd внутри и разным количеством функциональных групп на поверхности. Исследовали электронную структуру, рассчитывали ИК-спектр и сравнивали его с экспериментом. Оценивали данные структуры с позиции реакционной способности, для чего рассчитывали химические индексы, взаимодействие с активными формами кислорода и возможным перспективным применением в магнитно-резонансной томографии.

В работе рассчитаны молекулярные структуры фуллерена C_{82} , эндоэдрального комплекса $Gd@C_{82}$ и молекул фуллеренолов с общей формулой $Gd@C_{82}O_xH_y$. Так же для оценки антиоксидантных свойств фуллеренолов были рассчитаны электронные характеристики молекулы кислорода с разными мультиплетностями – m и зарядами – z ($O_2^- m=2, z=-1$; $O_2^0 m=1, z=0$; $O_2^0 m=3, z=0$); молекулы пероксида водорода ($H_2O_2 m=1, z=0$; $HO_2^- m=2, z=-1$). Модели молекул фуллеренов и их производных были сконструированы (Рис. 5) и оптимизированы в рамках SMD/MN15/def(2)-SVP и def(2)-SVP_ECP для Gd. Основное спиновое состояние $Gd@C_{82}$ является результатом антиферромагнитного внутримолекулярного обмена связи между атомом гадолиния со спином $S_{Gd}=7/2$ и $S_{C_{82}}=1/2$ и с общим спином комплекса $S_{Gd@C_{82}}=6/2$, что хорошо согласуется с ионной моделью $Gd^{+3}@C_{82}^{-3}$.

Структуры металлофуллеренолов представлены двух видов: одни структуры обладают целым углеродным каркасом, на который прикреплены гидроксид- и эпокси-группы (рис. 5). Также можно предположить, что существуют комплексы фуллеренолов с нарушенным углеродным каркасом (рис. 5). Такие структуры были названы нами как фумеролы (получено от Фуллерен+химера+ол=Фумерол). В местах разрыва углеродного каркаса возможно прикрепить различные функциональные группы (карбоксо-, гидроксигруппы, кислородный мостик и т.д.). Подобные экзотические варианты валентных изомеров были предложены в работе *Zhenzhen Wang* [9] для молекулы C_{60} . Для построения таких молекул – фумеролов использовали структуры с 24-я атомами кислорода и 12-ю атомами водорода, при этом, атом гадолиния размещали в различных положениях, в том числе, вблизи разрыва углеродного каркаса для того, чтобы убедиться в стабильности металлофумеролового комплекса (рис. 5). Данные комплексы предложены в качестве модели, для объяснения ИК-спектров. Для полученных структур рассчитывали ИК спектры и сравнивали с экспериментом (рис 5). На рис. 5 представлены 4 валентных изомера

эндоэдрального комплекса фумерола, где гадолиний расположен в разных частях углеродной полости фумерола.

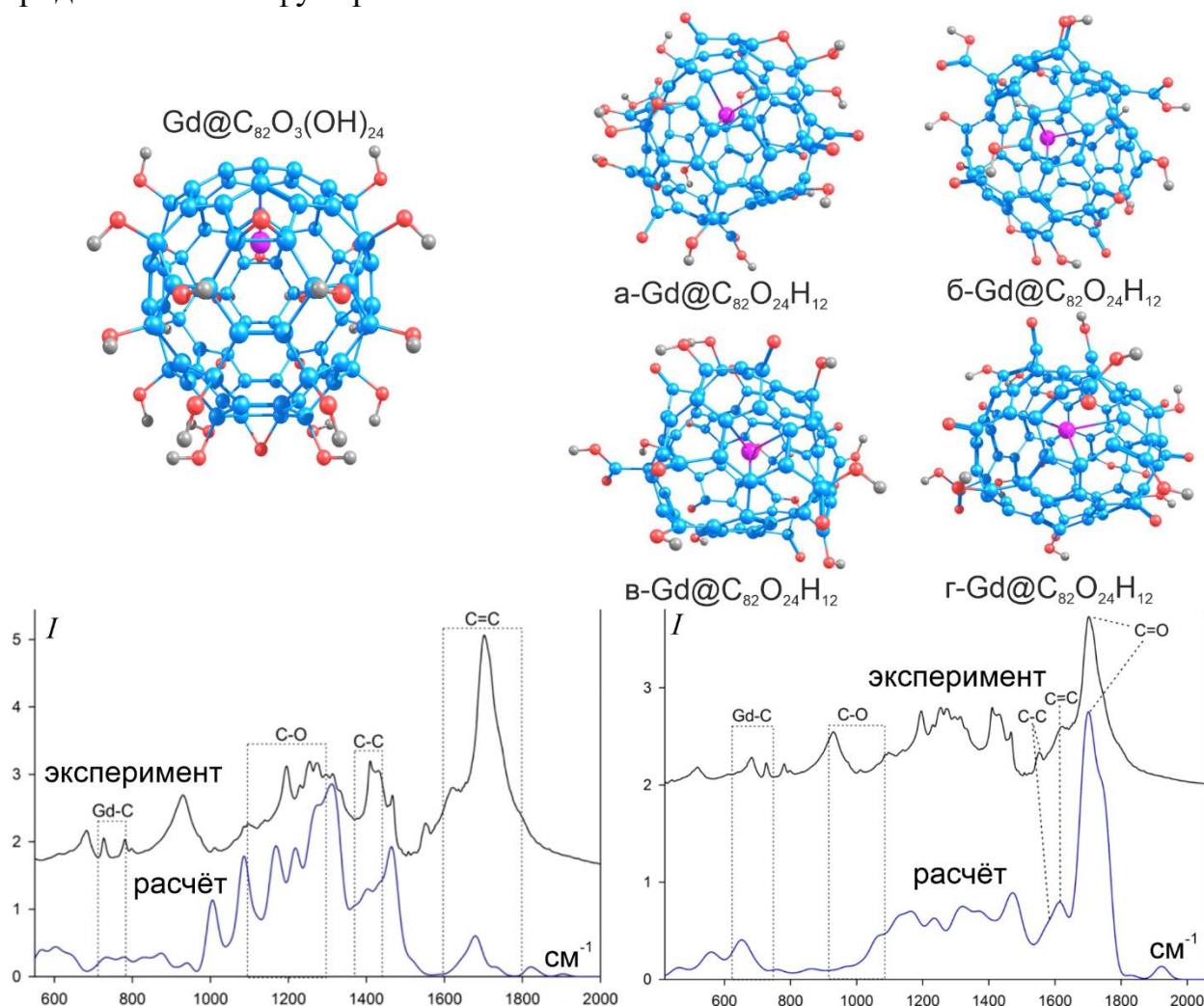


Рис. 5. Структуры эндоэдральных комплексов металлофуллеренов $Gd@C_{82}O_xH_y$. «Классический» фуллеренол $Gd@C_{82}O_3(OH)_{24}$ (сверху, слева) и некоторые изомеры фумерола $Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$, где гадолиний находится в разных положениях (сверху, справа). ИК-спектр $Gd@C_{82}O_3(OH)_{24}$ и $Gd@C_{82}O_xH_y$, эксперимент в матрице KBr

Видно, что для модели фумерола рассчитанный ИК спектр лучше совпадает с экспериментальными значениями чем случае с «классическим» фуллеренолом. В особенности это касается колебаний в интервале $1600-1800\text{ см}^{-1}$, где колебания кратных связей $C=C$ относится к пику $1600-1650\text{ см}^{-1}$, а колебания связей $C=O$ лежат в диапазоне от 1650 до 1800 см^{-1} . В случае с «классическим» фуллеренолом данные колебания отсутствуют т.к. на поверхности фуллерена присутствуют только $-OH$ и эпоксидные группы. Поэтому для дальнейшего анализа по антиоксидантной активности брали фумеролы.

Данные по энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей исследуемых структур в растворителе, а также величина энергетической щели ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) представлены на рис. 6. Для сопоставления, были рассчитаны атом гадолиния с мультиплетностью 8. ВЗМО орбиталь преимущественно находится на атомах углерода фуллеренола (рис. 6 б, в, г), тем самым сохраняется общий высокий магнитный момент молекулы. Орбитали ВЗМО фуллеренола $C_{82}O_{24}H_{12}$ располагаются в боковой части молекулы, а НВМО орбитали на нижней части молекулы (рис. 6, б). В присутствии гадолиния в изомере $a-Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$, ВЗМО

орбитали локализовались в верхней части молекулы там, где находится атом гадолиния. При этом НВМО орбитали стали располагаться преимущественно на противоположной стороне молекулы (рис. 6, в).

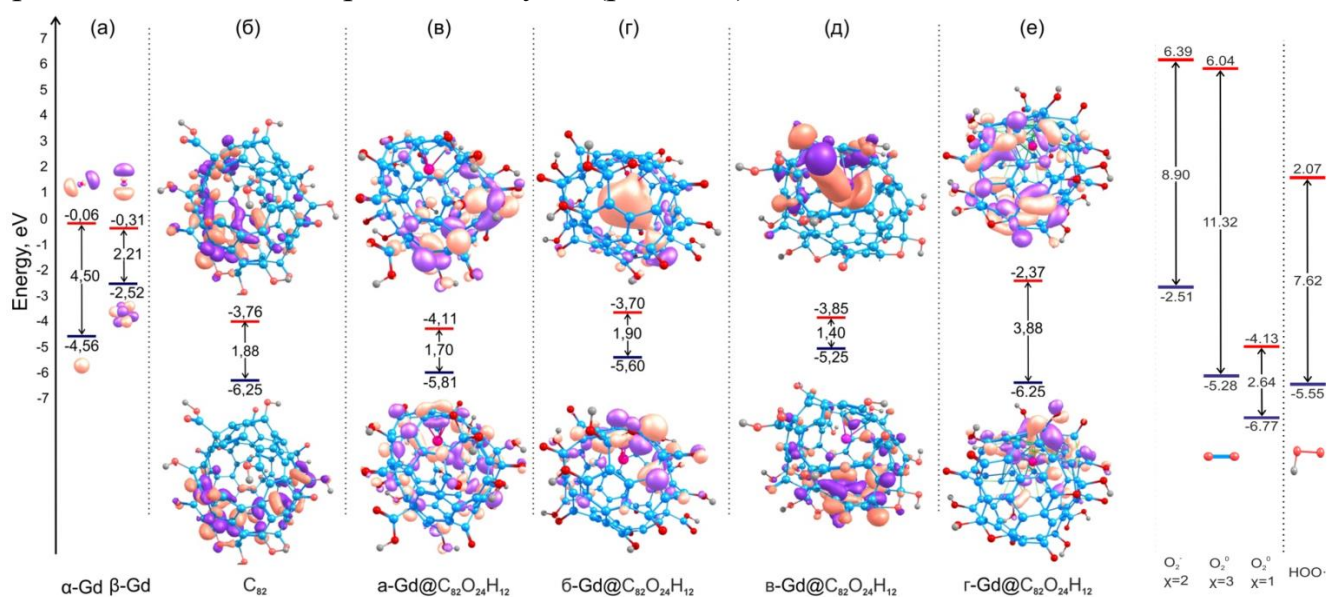


Рис. 6. Диаграмма граничных молекулярных орбиталей рассчитанных структур. (а) Gd, (б) $C_{82}O_{24}H_{12}$, (в-е) изомеры $Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$, и O_2^0 , O_2^- и HOO^*

ВЗМО орбиталь $\alpha-Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$ сместилась вверх по энергии на 0,44 эВ (с -6,25 на -5,81 эВ), НВМО орбиталь сместилась вниз по энергии на 0,35 эВ (с -3,76 на -4,11 эВ), энергетическая щель уменьшилась на 0,79 эВ (с 2,49 до 1,70 эВ) относительно «чистого» фуллеренола $C_{82}O_{24}H_{12}$ (рис. 6, б, в). Изменение положения гадолиния привело к перемещению молекулярных орбиталей вверх по энергии. Так ВЗМО орбиталь для структуры $\beta-Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$ сместилась на 0,65 эВ (с -6,25 на -5,60 эВ), а НВМО на 0,06 эВ (с -3,76 на -3,70 эВ) относительно $C_{82}O_{24}H_{12}$ (рис. 6, б, г). ВЗМО орбиталь $\gamma-Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$ сместилась вверх по энергии на 1 эВ (с -6,25 на -5,25 эВ), а НВМО сместилась вниз на 0,09 эВ (с -3,76 на -3,85 эВ) относительно $C_{82}O_{24}H_{12}$ (рис. 6, б, г). Для изомера $\delta-Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$ ВЗМО орбиталь не изменилась по энергии, а НВМО сместилась вверх на 1,39 эВ (с -3,76 на -2,37 эВ), энергетическая щель увеличилась на 2 эВ (с 1,88 на 3,88 эВ) относительно $C_{82}O_{24}H_{12}$ (рис. 6, б, е). В целом можно сделать вывод, что молекула $Gd@C_{82}O_{24}H_{12}$ имеет хорошее сродство к активным формам кислорода и присутствие иона гадолиния в углеродном каркасе положительно влияет на реакционные свойства молекул.

Четвертая глава посвящена изучению поведения лесных насекомых через квантовохимический анализ молекул феромонов. Передача информации в мире насекомых в большинстве случаев осуществляется с помощью специально выделяемых особыми пахучих веществ – феромонов. Наибольший интерес представляет исследование половых феромонов, используемых насекомыми при поиске партнёра для спаривания. Практическое применение половые феромоны находят в основном в области контроля численности популяций насекомых и для борьбы с насекомыми-вредителями в сельском хозяйстве и в лесозащитных мероприятиях. Важным критерием эффективности химической коммуникации является наличие шума в информационном канале. Для минимизации шума в информационном канале необходимы механизмы дезактивации феромонных молекул через определенное время их нахождения в воздухе. Причиной разрушения

феромонных молекул во внешней среде может быть воздействие таких факторов как солнечное излучение, повышенная температура, химическое взаимодействие с веществами-компонентами воздуха. Поэтому расчёты были направлены на то, чтобы оценить устойчивость феромонов к воздействию различных факторов среды с помощью расчёта спектральных характеристик молекул насекомых-вредителей, с последующим анализом данных.

В работе изучены феромоны чешуекрылых. *Lymantria dispar* – феромон непарного шелкопряда; *Dendrolimus sibiricus* – феромоны сибирского шелкопряда; *Dendrolimus pini* – феромоны соснового шелкопряда; *Geometridae* – феромоны пядениц. Их феромоны представляют собой неопредельные углеродные соединения нормального строения и их производные – эпокси, содержащие от семнадцати до двадцати одного атомов углерода (рис. 7). И феромоны жёсткокрылых *Ips typographus* L. – короед-типограф; *Monochamus urussovi* Fish. – чёрный пихтовый усач; *Monochamus galloprovincialis* Oliv. – чёрный сосновый усач. Феромоны чешуекрылых насекомых, выбранные в качестве объектов исследования, представляют собой углеводороды нормального строения и их производные, относящиеся к неопредельным спиртам, альдегидам, эпоксидам, сложным эфирам. Длина углеродной цепи во всех молекулах составляет не менее двенадцати атомов. Такое строение феромона допускает вращение частей молекул относительно друг друга, что делает вероятным нахождение молекул в воздушной среде в виде нелинейных конформеров. Сходство строения феромонных молекул чешуекрылых позволяет применить один алгоритм к расчёту их физических характеристик. Были построены различные конформеры феромонных молекул. По результатам конформационного анализа конформеры с минимальной энергией были отобраны для дальнейших расчётов фотофизических процессов. Были рассчитаны спектры поглощения, для оценки устойчивости и определения вероятных центров активации молекул в возбуждённом состоянии. Для анализа структурных изменений молекул при радиационном возбуждении были рассчитаны процессы релаксации атомной структуры, получен соответствующий вид молекул и их энергетические характеристики. Полученные расчётные данные были сопоставлены с особенностями поискового поведения насекомых для установления связи между физическими характеристиками молекул и поведением насекомых.

Изменение геометрии молекул приводит к изменению дипольного момента. Разница между значениями дипольного момента конформеров диспарлюра достигает 0,4 Д, при этом дипольный момент молекул остаётся достаточно высоким – больше 1,5 Д. Таким образом, на устойчивость феромона непарного шелкопряда возможно влияние такого фактора среды, как влажность воздуха. Расчёты показывают, что в случае феромонов сибирского и соснового шелкопрядов, энергетическая разность между конформерами не превышает 11 кДж/моль и так же, как и в случае феромона непарного шелкопряда, нет предпочтения к образованию определённого типа конформации. Феромоны соснового и сибирского шелкопрядов представлены только кислородсодержащими веществами, дипольный момент которых лежит в диапазоне 1,23–2,71 Д. Изменение геометрии приводит к изменению дипольного момента молекул не более, чем на 0,4 Д. Как и для молекулы диспарлюра, высокий дипольный момент феромонов шелкопрядов сопоставим с дипольным моментом воды 1,85 Д, что позволяет рассматривать взаимодействие с полярными компонентами лесного воздуха как один из способов деактивации информационных молекул.

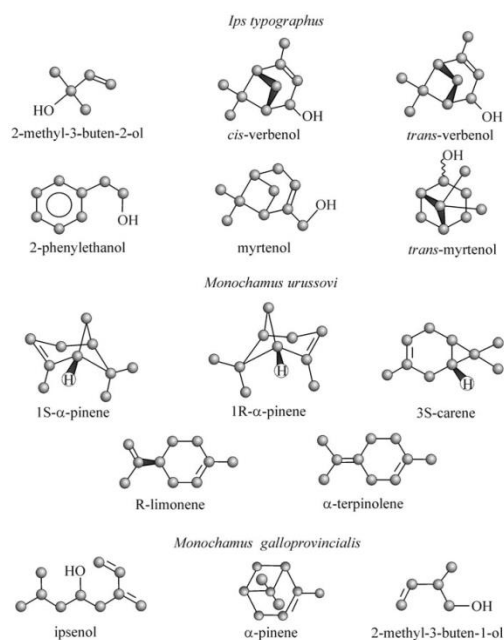
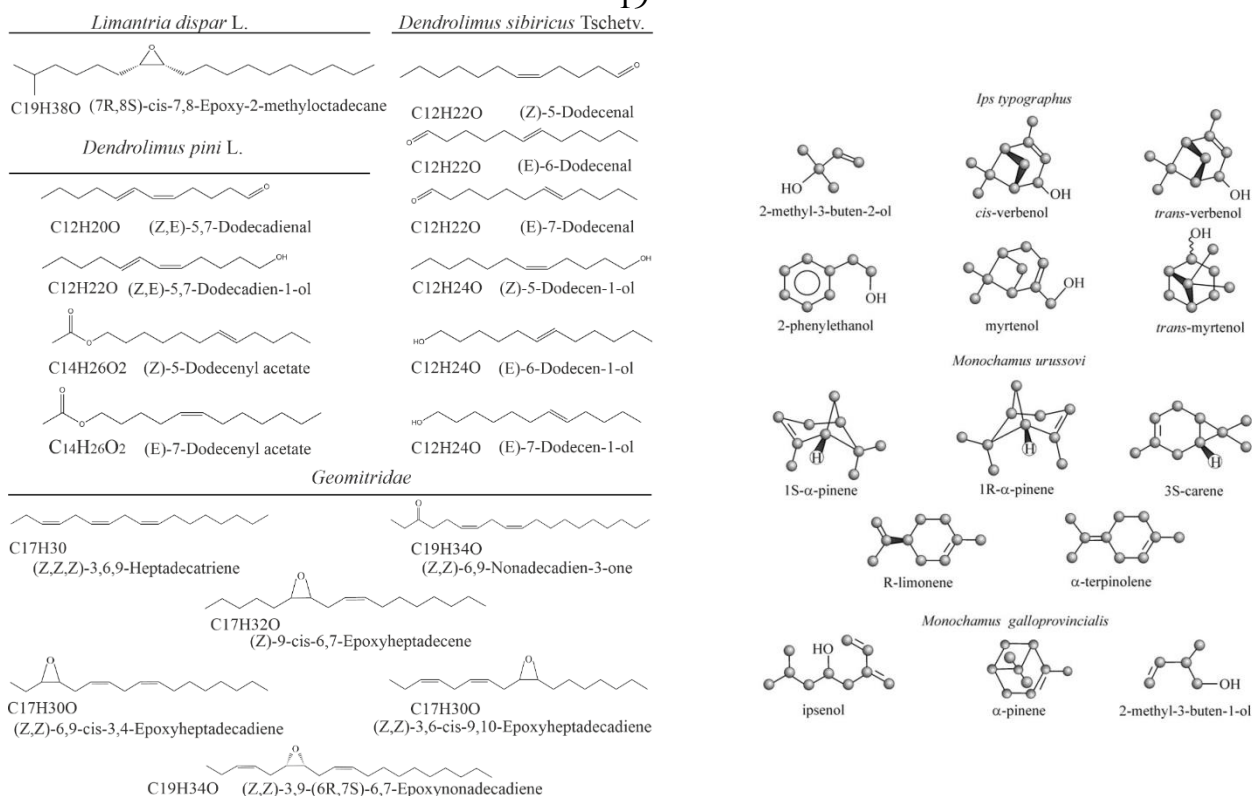


Рис. 7. Изученные феромоны чешуекрылых (слева) и жёсткокрылых (справа)

Расчёт фотофизических характеристик показал, что значения длин волн, соответствующих максимуму поглощения, определяются в первую очередь наличием и взаимным расположением двойных связей и практически не зависят от типа кислородсодержащей функциональной группы. Для феромонов, содержащих сопряжённые двойные связи, длины волн, соответствующие максимуму поглощения, лежат в диапазоне 224-227 нм, для молекул с одной двойной связью – от 168 нм до 177 нм. Изменение геометрии молекул приводит к незначительному сдвигу максимума поглощения, не более чем на 5 нм.

Для феромонов пядениц, относящихся к непредельным углеводородам, дипольный момент составляет от 0,29 до 0,49 Д, для непредельных эпокисей – от 1,73 до 2,20 Д, для непредельного кетона – 2,63 Д. Для кислородсодержащих феромонов изменение конформации приводит к изменению дипольного момента в среднем на 30% относительно линейной структуры, для углеводородов увеличение дипольного момента при переходе от линейной конформации к максимально скрученной составляет до 50%. Рассматривая высокую полярность молекул как фактор, способствующий химическому взаимодействию феромонов с полярными веществами, содержащимися в воздухе, например, с молекулами воды, можно предположить, что кислородсодержащие феромоны будут проявлять меньшую устойчивость к такому фактору среды как влажность воздуха, по сравнению с феромонами-углеводородами, чей дипольный момент составляет меньше 1 Д во всех возможных конформациях.

Для оценки возможного влияния солнечного излучения на феромоны пядениц были рассчитаны длины волн поглощения, у всех молекул длины волн поглощения лежат в ультрафиолетовой части спектра. Длина волны поглощения непредельных углеводородов составляет 179 нм, независимо от длины цепи, для непредельных эпокисей от 164 нм до 174 нм, для непредельного кетона 204 нм. Детальный анализ

электронной и атомной структуры в основном и в возбуждённом состояниях выявил ряд закономерностей между строением молекул и происходящими изменениями. Для всех феромонов чешуекрылых насекомых возможно образование структурных конформеров за счёт вращения частей молекул вокруг σ -связей. Изменение конформации приводит к незначительному изменению полной энергии молекул не более, чем на 24 кДж/моль (как правило около 10 кДж/моль) и сдвигу максимума поглощения менее, чем на 6% (не более, чем на 8 нм). Наибольшее влияние изменение геометрии оказывает на величину дипольного момента: для кислородсодержащих феромонов изменение электрического дипольного момента составляет до 30% от значения линейного конформера, для непредельных углеводородов – до 50%.

Анализ структурных характеристик молекул в основном состоянии и после возбуждения показал изменение длин связей в области функциональных групп по отношению к начальной геометрии. Под воздействием электромагнитного излучения на молекулу феромона происходит изменение геометрии молекулы. Учитывая, что для связывания молекулы феромона с белком в лимфе сенсилл важно их геометрическое соответствие, разрушение эпоксидного кольца и дальнейшие преобразования в структуре молекулы могут привести к её дезактивации.

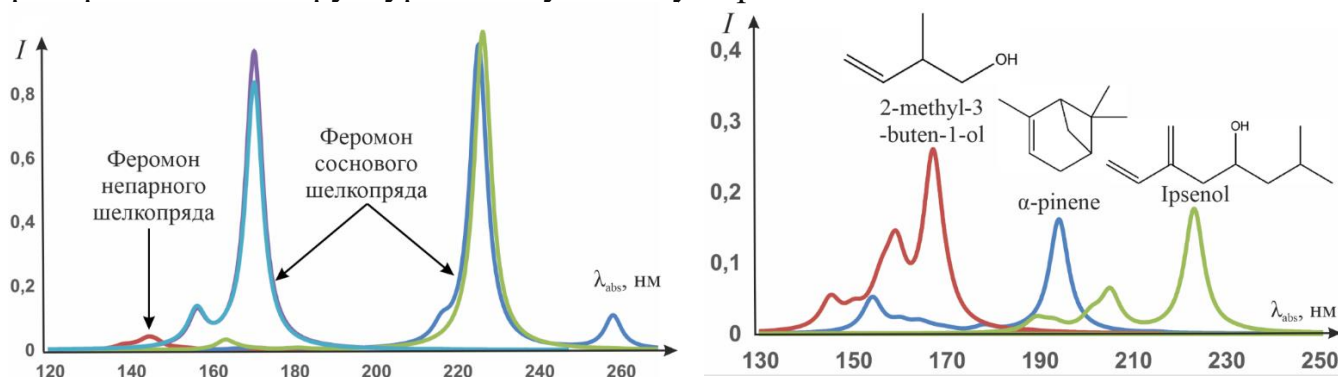


Рис. 8. Рассчитанные спектры поглощения для феромонов непарного и соснового шелкопрядов (слева) и соснового усача (справа)

Данные, полученные с помощью квантовохимического расчёта, позволяют связать с поведением данного вида насекомых. Рассчитанные характеристики феромонов чешуекрылых были сопоставлены с данными о поисковой активности насекомых. Феромон непарного шелкопряда состоит из одного компонента – диспарлюра, феромон соснового шелкопряда включает четыре компонента, спектры поглощения феромонов, и структура молекул показана на рис. 8. Можно видеть явные различия в интенсивности и длинах волн поглощения феромонов этих двух видов. Известно, что для непарного шелкопряда, чей феромон поглощает в области 130 нм с очень низкой интенсивностью, характерно поисковое поведение в течение всего дня, в то время как для соснового шелкопряда характерна активность в вечерние и ночные часы, в отсутствие солнечной радиации. Для феромонов сибирского шелкопряда и пядениц – ночных бабочек, спектры поглощения лежат в том же диапазоне, что и для соснового шелкопряда и имеют близкие значения интенсивности электронных переходов. Хотя солнечное излучение с длиной волны менее 300 нм практически отсутствует у поверхности земли, между спектральными характеристиками молекул и данными о времени лёта наблюдается согласованность, которая позволяет предположить, что физические свойства феромонов в некоторой степени определяют время поисковой активности насекомых. Для насекомых, имеющих ночную активность, дезактивация

феромонов в течение последующего светового дня может служить механизмом «очистки» информационного канала от шума – феромонных молекул, накапливающихся на территории, но уже не несущих актуальной информации о положении особи – источника сигнала.

Подобное исследование было проведено для жёсткокрылых насекомых. Жесткокрылые насекомые используют в качестве феромонов вещества отличные от феромонов чешуекрылых насекомых. На первом этапе были смоделированы структуры молекул и определены их основные структурные и энергетические характеристики в основном состоянии. Структура феромонов короедов (рис. 7) ограничивает вращение частей молекул друг относительно друга, и как следствие, не предполагает образование пространственных конформаций. Большинство феромонов короедов относится к группе терпенов и терпеноидов, содержащихся в больших количествах в хвойных растениях, формально являющихся производными изопрена. Сложная и разнообразная структура феромонов жёсткокрылых насекомых (рис. 7) позволяет рассчитать и проанализировать фотофизические процессы для разных типов химических соединений.

Согласно расчётам, для молекул феромонов, содержащих в структуре атом кислорода, значения дипольного момента лежат в диапазоне от 1,28 до 1,71 Д. Молекулы феромонов, не содержащие атом кислорода, имеют дипольный момент от 0,16 до 0,70 Д. Для них взаимодействие с полярными молекулами маловероятно, соответственно такой фактор среды как влажность воздуха будет оказывать меньшее влияние на их дезактивацию. Для всех рассматриваемых молекул значения длин волн поглощения лежат в диапазоне 156-223 нм, что соответствует ультрафиолетовой области спектра. Согласно проведённым расчётам, переход электрона с занятой молекулярной орбитали на вакантную после поглощения энергии приводит к изменению электронной структуры молекулы, что в дальнейшем при релаксации вызывает существенные изменения атомной структуры. Для жёсткокрылых насекомых, так же, как и для чешуекрылых, проводилось сопоставление рассчитанных физических свойств феромонов с данными о поисковой активности. На рис. 8 изображён спектр поглощения электромагнитного излучения феромона чёрного соснового усача. Феромоны усача поглощают в том же диапазоне длин волн, что и феромоны соснового шелкопряда (рис. 8), но с гораздо меньшей интенсивностью. То есть, для феромонов усача возбуждение молекул с последующим изменением геометрии молекул будет протекать с меньшей вероятностью, чем для феромонов шелкопряда, что делает их более устойчивыми к световому воздействию. Сделанные на основе расчётов выводы согласуются с тем фактом, что в отличие от соснового шелкопряда, для чёрного соснового усача характерна активность в течение светового дня.

Проводился расчёт путей реакций между молекулами феромонов в основном и возбуждённом состояниях как с водой, так и с кислородом. Методика заключается в нахождении максимальной энергии вдоль координаты реакции на поверхности потенциальной энергии. При расчёте переходного состояния строится карта реакции. В соответствии с реакциями изучаемых молекул с реагентами, находящимися в воздухе, были построены энергетические диаграммы пути реакций. При этом учитывалось как основное, так и возбуждённое состояние молекул. В итоге можно сказать, что, когда во взаимодействиях с компонентами воздуха участвуют

возбуждённые молекулы, наблюдаются два процесса: протекание реакции с энергетическим барьером и без энергетического барьера. Это ведёт к тому, что, энергия активации может уменьшаться. Например, на возбуждение молекулы диспарлюра требуется значительное количество энергии 239 кДж/моль. Это объясняет повышенную устойчивость к химическим реакциям. Данный факт хорошо согласуется с экспериментальными данными, известно, что данная молекула феромона устойчива в течение нескольких дней. В большинстве случаев воздействие света на молекулы феромона Сибирского и Соснового шелкопряда должно приводить к увеличению реакционной способности молекулы, т.к. происходит либо уменьшение энергии активации реакции, либо исчезновение энергетического барьера, что повышает способность исследуемых соединений взаимодействовать с веществами, содержащимися в воздухе. Молекулы данных феромонов к середине светового дня полностью исчезают. Таким образом, наблюдается хорошая корреляция между расчётными данными и данными о характерном времени жизни феромонов.

Пятая глава посвящена исследованию процессов биолюминесценции квантовохимическими методами. Несмотря на то, что биолюминесценция была открыта более 100 лет назад, интерес исследователей к изучению этого явления не ослабевает. Прежде всего, это связано с тем, что в настоящее время биолюминесцентные белки являются основой многих широко используемых методов анализа. Методы с применением биолюминесцентных белков позволяют измерять вещества в концентрациях ниже 10^{-18} моля. Биолюминесцентные методы широко используются в клеточной биологии и экологии для мониторинга внутриклеточных процессов и загрязнения окружающей среды, а также в медицинской диагностике и исследованиях онкологических заболеваний. Значительный прогресс в понимании механизма биолюминесценции и роли отдельных аминокислот белка в этом процессе был достигнут после определения пространственных структур Ca^{2+} -регулируемых фотопротеинов. Однако пространственная структура белка обеспечивает информацию только о статическом состоянии белковой молекулы и аминокислот активного центра. Какие изменения происходят непосредственно в ходе реакции, остаётся неизвестным. Восполнить этот пробел позволяют современные квантовохимические методы расчётов. Белок обелин – Ca^{2+} -регулируемый биолюминесцентный фотопротейн из организма *Obelia Longissima*. *Obelia* известны яркой биолюминесценцией [10]. Обелин представляет собой одноцепочный полипептид с молекулярной массой 22 кДа, составленный из 195 аминокислот, с тремя связывающими Ca^{2+} участками [10]. Окислительное декарбоксилирование целентеразина (CLZ) в обелине происходит через несколько стадий. Депротонирование 2-гидропероксицелентеразина (HP-CLZ) приводит к в конечном счёте к продукту целентерамиду (CLM), выделяя CO_2 . Механизм биолюминесценции, предложенный в работах [12] в настоящее время считается наиболее правдоподобным.

Шимомура и Тераниши [13] провели исследование флуоресценции CLM в растворителях с различной полярностью. Они предположили, что CLM может формировать четыре вида возбуждённых состояний. Экспериментально очень трудно, если вообще возможно, установить какая именно ионная форма является эмиттером в биолюминесцентной реакции и при флуоресценции Ca^{2+} -разряженного фотопротеина. Поэтому было проведено множество исследований для определения

возможной формы эмиттера и процесса его образования. В работе при моделировании процесса флуоресценции были проверены все возможные ионные формы целентерамида, для которых были рассчитаны спектры поглощения и флуоресценции. Депротонирование фенольной группы, особенно в возбуждённом состоянии, явление достаточно распространённое. Поэтому образование фенолята по сравнению с образованием амид аниона и дианиона является более вероятным. Пиразин, как резонансная форма фенолят-аниона, может образоваться, когда фенольная группа долгое время находится в депротонированном состоянии за счёт перестройки химических связей в целентерамиде.

Расчётные длины волн флуоресценции в вакууме значительно расходятся с экспериментальными значениями для нейтральной формы целентерамида (CLM), амид-аниона (CLM-Amid) и пиразин-аниона (CLM-pyr) (табл. 1). Поэтому в кластерную модель были включены аминокислоты субстрат-связывающей полости, исходя из предположения, что аминокислотное окружение оказывает существенное влияние на возбуждённое состояние целентерамида. При моделировании системы аминокислотное окружение было зафиксировано и играло роль электростатического поля. Для расчёта было взято аминокислотное окружение целентерамида из кристаллической структуры Ca^{2+} -разряженного фотопротеина обелина (PDB код 2F8P). Рассчитывали молекулу целентерамида (~50 атомов) и её ближайшее аминокислотное окружение – всего около 550 атомов.

Табл. 1. Рассчитанные и экспериментальные [13] длины волн флуоресценции различных ионных форм целентерамида в условиях газовой фазы (ГФ) и аминокислотного окружения (АО). TD/B3LYP/6-31(d). * – модель, обсуждается ниже

Ионная форма	Расчёт (ГФ), λ , нм	Расчёт (АО), $E_{\text{пер}}$, эВ	Расчёт (АО) λ , нм	Эксперимент, λ , нм
CLM	329	3,30	375	390 – 410
CLM2-	483	3,25	382	?
CLM-Amid	479	2,86	434	435 – 458
CLM-Pirazine	379	2,31	538	530 – 565
CLM-Phenol*	-	2,48	499	480 – 490

При расчёте структур в вакууме и в аминокислотном окружении явно проявляются различия в их геометрии. Длины связи при расчёте в вакууме и в аминокислотном окружении практически одинаковы, но заметно изменяются углы между радикалами субстрата. Эти отклонения приводят к тому, что длины волн флуоресценции для структур, оптимизированных в вакууме и в аминокислотном окружении, сильно отличаются (табл. 1). В связи с этим, можно сказать, что выработанный подход для расчёта больших систем с детальным исследованием активного центра молекул позволяет на хорошем теоретическом уровне проанализировать атомную и электронную структуры системы, а также, в будущем, моделировать возможные химические превращения которые происходят в активном центре.

Из табл. 1 видно, что длины волн CLM и CLM-amid близки к экспериментальным значениям, полученным для этих форм в различных растворителях, но не соответствуют экспериментальным значениям для флуоресценции Ca^{2+} -разряженного обелина ($\lambda_{\text{max}} = 510$ нм). Таким образом, эти формы не подходят на

роль эмиттера, т.к. их энергии излучения значительно больше, чем энергия максимума флуоресценции (2,40–2,50 эВ). Расчёт пиразин-аниона показывает энергию излучения 2,30 эВ (538 нм), следовательно, пиразин также не годится на роль эмиттера флуоресценции обелина. Так как при оптимизации фенолят структурно переходит в пиразин-анион, его атомную равновесную структуру невозможно получить. Поэтому была построена модель, основанная на следующих приближениях: энергия, полученная от внешнего источника, идёт на перемещение протона; на возбуждение продукта тратится энергия около 3.5 эВ, часть которой идёт на внутримолекулярные изменения. Моделирование проводили следующим образом. Протон помещали в различные положения между двумя крайними позициями, расстояние между которыми составляло 2,42 Å. В каждом положении отдельно проводили расчёт основного и возбуждённого состояний (рис. 9, табл. 2).

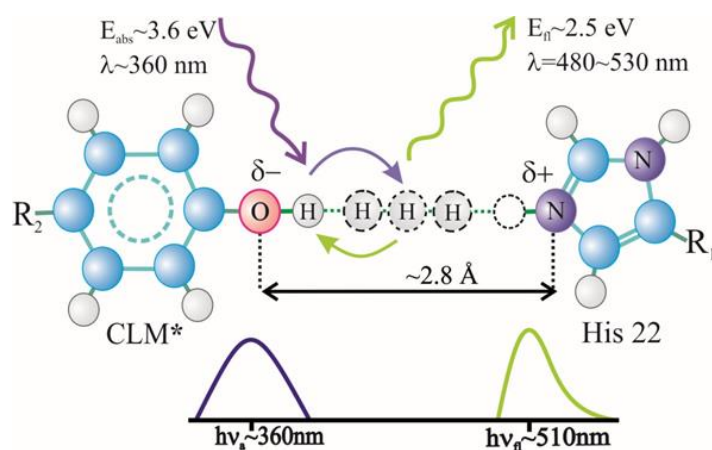


Рис. 9. Моделирование процесса переноса водорода между CLM и His22

Табл. 2. Длина волны флуоресценции целентерамида в зависимости от положения протона между CLM и гистидином – Н

№	CLM-Н, Å*	E _{пер} , эВ	λ, нм	№	CLM-Н, Å	E _{пер} , эВ	λ, нм
1	0,92	3,30	375	9	1,63	2,65	469
2	1,31	3,30	375	10	1,64	2,53	492
3	1,36	3,30	375	11	1,78	1,63	763
4	1,40	3,26	380	12	1,85	1,96	633
5	1,47	3,22	385	13	1,90	2,00	620
6	1,50	3,17	390	14	1,96	2,02	615
7	1,56	2,97	417	15	2,02	2,04	610
8	1,60	2,79	445				

Данная схема позволяет смоделировать процесс образования комплекса с переносом протона, который, образуется при биоломинесценции Ca²⁺-регулируемых фотопротеинов. Из расчётов видно, что положение протона сильно влияет на длину волны излучения. Сложность при моделировании процессов переноса протона состоит в том, что в расчётах мы не можем получить точно геометрию возбуждённого состояния и электронную структуру, т.к. в данном случае геометрия является неравновесной, и система стремится перейти в состояние с оптимальной геометрией. При этом происходят мгновенные изменения зарядов на кислороде целентерамида и азоте гистидина. Расстояние 0,92 Å между кислородом и протоном соответствует равновесной геометрии основного состояния нейтральной формы целентерамида. Энергия перехода в данном состоянии 3,3 эВ (375 нм). Полученная энергия тратится на перемещение протона и возбуждение системы. Экспериментально излучение системы происходит в районе 2,5 эВ (~500 нм), что в наших расчётах соответствует положению протона посередине между целентерамидом и гистидином (~1,65 Å). Нахождение протона на расстоянии большем, чем 1,8 Å, показывает энергию перехода в районе 1,5-2,0 эВ (~600-700 нм). В спектре флуоресценции данные длины волн не наблюдаются, это связано с тем, что перемещение на расстояние более 1,8 Å требует дополнительных затрат энергии. Данная модель показывает, что описание процесса флуоресценции Ca²⁺-разряженного обелина должно учитывать перемещение протона между целентерамидом и гистидином. Таким образом,

эмиттером, как и в случае биолюминесцентной реакции, может являться комплекс с переносом протона.

Поскольку процесс излучения спонтанный, протон может возвращаться к целентерамиду с разных позиций, и это приводит к уширению пика флуоресценции. Таким образом, процесс флуоресценции Ca^{2+} -разряженного обелина (возможно и других фотопротеинов) хорошо моделируется перемещением протона от кислорода фенольной группы CLM до азота His22. Вероятнее всего, что аналогичный процесс имеет место и при биолюминесцентной реакции фотопротеинов.

Моделирование путей химических реакций образования активной формы Ca^{2+} -регулируемого фотопротеина. В настоящее время детальный механизм реакции образования 2-гидроперокси-целентеразина при активации фотопротеинов не известен. Было предположено что две аминокислоты – His175 и Tyr190, в соответствие с данными кристаллической структуры белка (PDB код 1QV0) [14] имеют большое значение. Для нахождения барьера реакции была построена адиабатическая ППЭ, при этом рассматривали все возможные пути переноса протонов в системе $\text{CLZ}(-)\dots\text{O}_2\dots\text{His175H}(+)\dots\text{Tyr190}$ (рис. 10).

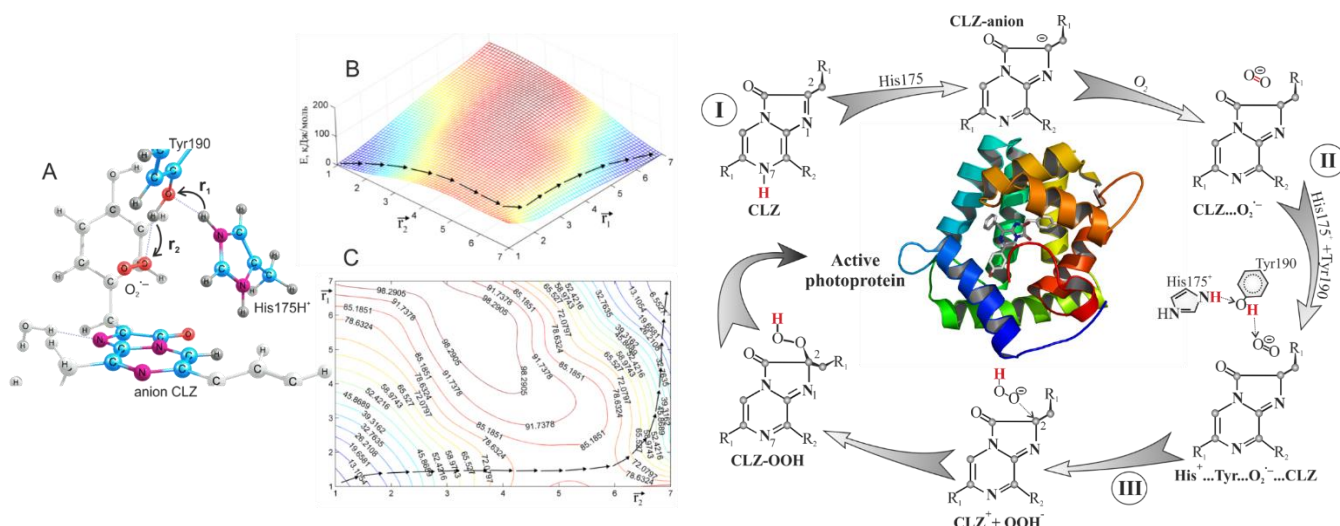


Рис. 10. Моделирование движение протонов в системе целентеразин-анион (слева), молекула кислорода, His175H(+) и Tyr190. А – вид кластера для расчётов; В – трёхмерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) перехода протонов; С – контурная карта ППЭ. Метод $\omega\text{B97X-D/6-31G(p,d)}$ и схема образования (справа) активного фотопротеина

Исходя из расчётов, оба протона начинают движение одновременно, затем идёт перемещение только одного протона от Tyr190 к кислороду. Не доходя до молекулы кислорода на расстояние, необходимого для образования связи, этот протон останавливается. Второй протон начинает движение от His175 к Tyr190 и также останавливается на небольшом расстоянии от Tyr190. Только после этого оба протона продолжают движение вплоть до образования химических связей. Можно сказать, что механизм данной реакции близок к последовательному. Барьер реакции составил 61 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (45 кДж/моль). Таким образом, был предложен механизм образования фотопротеина (рис. 10). Начальное формирование комплекса апобелка с целентеразином происходит в течение миллисекунд. После связывания субстрата образуется анион целентеразина при участии His175, действующего как основание. Следующим шагом

является образование анион-радикала кислорода. Этот процесс может занимать десятки минут. Затем при участии Tyr190 происходит передача протона на анион-радикал кислорода с образованием активной частицы OON^- , которая в свою очередь взаимодействует с субстратом с образованием 2-гидропероксицелентеразина, завершая реакцию образования активного фотопротеина.

Характеризация УФ-флуоресценции разряженных фотобелков и определение фрагментов, ответственных за испускание УФ-излучения. Целентерамид представляет собой фотохимически активную молекулу; он может быть донором протонов в своих электронно-возбуждённых состояниях, генерируя несколько форм с разной энергией флуоресцентного состояния [13] и, следовательно, с разным цветом флуоресценции. Было обнаружено, что спектры зависят от длин волн возбуждения: возбуждение с более высокой энергией (260-300 нм) инициирует флуоресценцию не только в видимой области спектра, но и в ближней УФ области. Возникновение этого типа флуоресценции представляет особый интерес. Известно, что слабосопряжённые ароматические структуры ответственны за ближнюю УФ-флуоресценцию. Квантовохимические расчёты позволили выяснить особенности спектров поглощения и излучения CLM в метаноле и выявить фрагменты молекул, ответственные за УФ-флуоресценцию. Расчёты проводились на уровне SMD/B3LYP/cc-pVDZ. Рис. 11, (A) показывает, что экспериментальные и теоретические спектры поглощения CLM в метаноле близки: их максимумы составляют 277, 295 и 332 нм против 264, 293 и 332 нм соответственно.

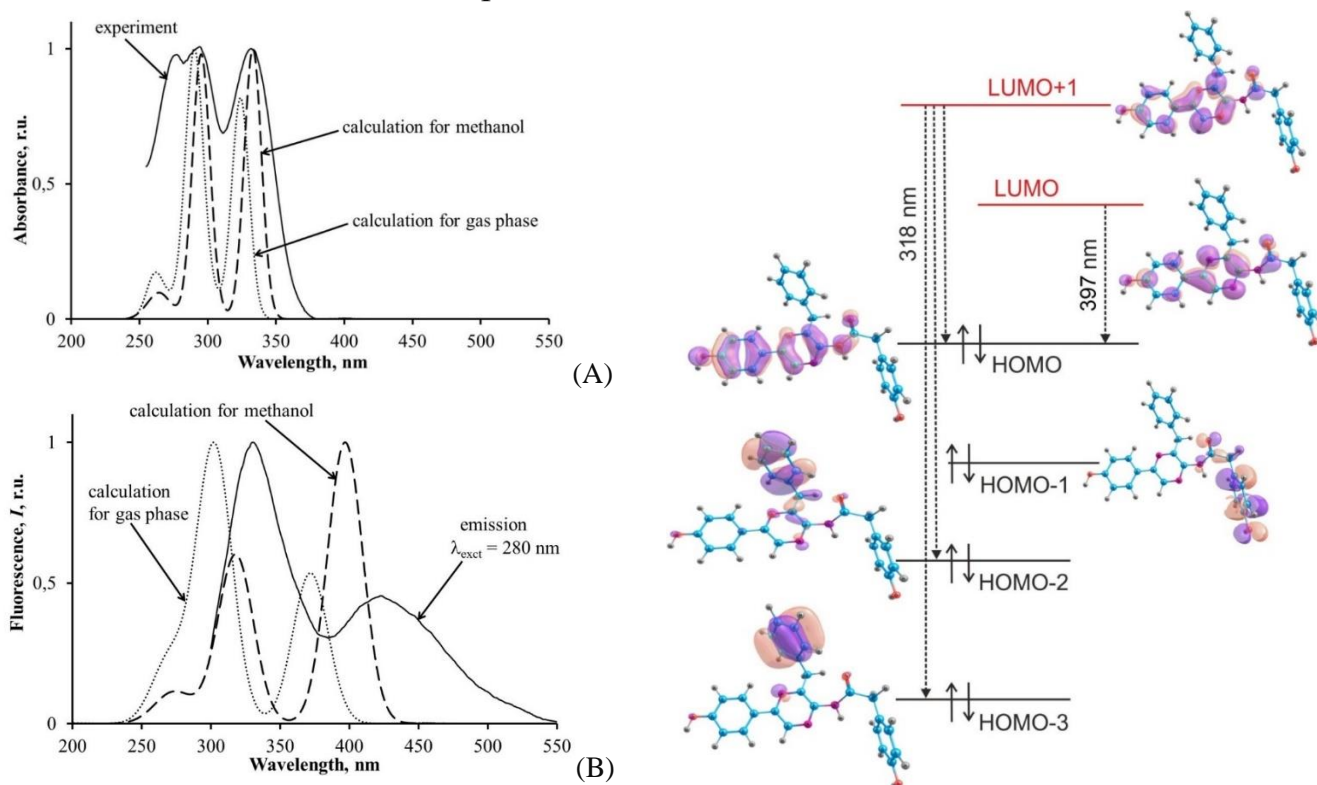


Рис. 11. Экспериментальные и теоретические спектры поглощения (A) и флуоресценции (B) CLM и схема электронных переходов с молекулярными орбиталями, участвующих во флуоресценции

Описание электронных переходов в молекуле CLM и молекулярных орбиталей CLM, участвующих в процессе возбуждения, дано на рис. 11. На этом рисунке показано, что длинноволновый (397 нм) пик образован избирательным переходом

между НВМО и ВЗМО. Коротковолновый пик с максимумом 318 сложен; он включает три перехода от LUMO+1 к: НОМО, НОМО-2 и НОМО-3 (рис. 11). Коротковолновый флуоресцентный пик свободной СЛМ (318 нм в предсказанной модели и 330 нм в эксперименте (рис. 11, В), а также его электронные переходы (рис. 11) были описаны впервые. Можно констатировать что фотовозбуждение в верхние электронно-возбуждённые состояния СЛМ-содержащих флуоресцентных белков (разряженных фотопротеинов обелина, акворина и клитина) инициирует эмиссию в ближней УФ-области в дополнение к видимой сине-зелёной флуоресценции. Обнаружено, что нейтральная форма СЛМ, флуорофор белков, может способствовать этой УФ-флуоресценции. Это служит основой для дальнейших исследований белок-целентерамидных взаимодействий во флуоресцентных белках и, в целом, способствует получению знаний о переносе внутренней энергии в биологических структурах – комплексах белков с легковесными ароматическими молекулами.

В шестой главе диссертации обсуждаются биополимеры на основе нуклеиновых кислот – аптамеры. В настоящее время в медицине существует задача разработки новых технологий диагностики и терапии различных заболеваний. Исследование нуклеиновых кислот РНК и ДНК в качестве аптамеров, направленно на решение этих задач. По большинству своих характеристик аптамеры являются хорошей альтернативой антителам, так как они способны специфично связываться с важными участками молекул – мишеней. В силу своей природы аптамеры, в первую очередь, нашли своё применение в исследованиях взаимодействий с белками. Аптамеры представляют собой синтетические РНК или ДНК-олигонуклеотидные лиганды, способные узнавать другие молекулы и даже проявлять каталитическую активность.

Связывание аптамера зависит от его трёхмерной структуры. Проблема в том, что трёхмерная структура аптамера не может быть напрямую экстраполирована из его нуклеотидной последовательности или его вторичной структуры. Чтобы понять молекулярную основу образования комплекса, знание о пространственной конформации основного аптамера очень желательно, но часто недоступно из-за ограничений аналитических методов структурного анализа. Для определения пространственного расположения атомов применяют различные методы, но все они требуют либо больших затрат, либо наличие кристаллической формы вещества для исследования. При выборе метода для получения атомной структуры также полезно ориентироваться на близость экспериментальных условий съёмки геометрии молекул к физиологическим. В этой связи малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) представляет собой мощный метод определения структуры биомолекул в растворе, а также их структур более высокого порядка, если известны исходные составляющие. МУРР имеет ряд преимуществ перед другими структурными методами, включая минимальное время подготовки образца, анализ отдельных макромолекул или их комплексов в растворах в физиологических условиях или при любой требуемой температуре, рН и буфере, а также быстрый сбор и обработку данных.

Восстановление молекулярной структуры проводили в четыре этапа. Молекулярное моделирование аптамера RE-31 проводили в соответствии с последовательностью на основе экспериментальных данных МУРР. Полученная атомная структура во всех трёх проекциях сравнивалась с экспериментальной моделью, полученной из малоуглового рассеяния. Геометрия структуры аптамера

оптимизирована полуэмпирическим квантово-химическим методом на основе PM7. Атомная структура белка с аптамером взята с базы данных белков (код 3QLP).

На первом шаге были получены результаты экспериментов МУРР (рис. 12, I). Следом на втором шаге производилось моделирование МУРР с целью получения объёмной шариковой структуры молекулы RE-31 (рис. 12, II). На третьем шаге совершалось восстановления молекулярной структуры RE31 в соответствии с его первичной последовательностью и экспериментальными данными по малоугловому рассеянию (рис. 12, III). Первичная последовательность RE-31 использовалась для предсказания вторичной структуры с помощью веб-сервера Mfold на основе методов минимизации свободной энергии. На четвёртом этапе было проведено молекулярное моделирование для построения исходной геометрии молекул аптамера. Полученная атомная структура сравнивалась с экспериментальной формой, полученной методом малоуглового рассеяния. На этом этапе основной целью было определение линейных размеров молекул во всех трёх проекциях, для получения наилучшего возможного совпадения с особенностями экспериментальной фигуры (рис. 12, IV).

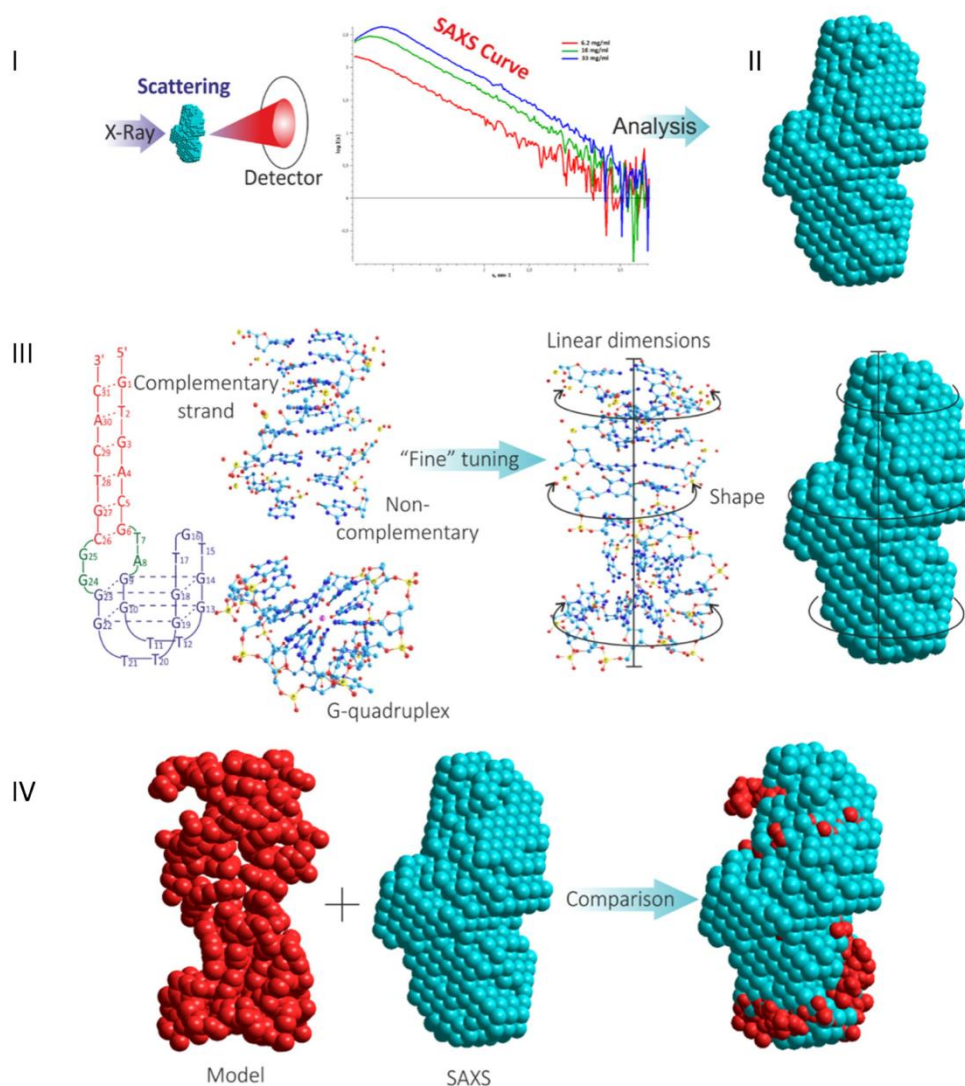


Рис. 12. Общая схема нахождения трёхмерной атомной структуры аптамера на основе МУРР путём восстановления молекулярной структуры (MSR). Обозначения в тексте

Смоделированная молекула аптамера должна соответствовать линейным размерам, полученным в результате анализа кривой МУРР. Линейные размеры из МУРР хорошо соответствуют линейным размерам построенной 3D-модели (рис. 12, III). Более того, даже при существующих линейных размерах можно моделировать большое количество конформаций. На втором этапе теоретического моделирования

необходимо обеспечить, чтобы построенная теоретическая модель учитывала особенности «рельефа» экспериментально полученной формы (эти формы имеют сложную топологию). Таким образом, на этапе «точной настройки» была достигнута (за счёт незначительных поворотов вокруг σ -связей) наиболее полное соответствие теоретической модели экспериментальному объёму. После изменения теоретической геометрии молекулы в соответствии с формой электронной плотности строилась кривая МУРР по теоретической молекуле в сравнении с экспериментальной кривой, таким образом, проверялось соответствие модели эксперименту. Сопоставимые конформации аптамера, полученные методом МУРР в растворе с РСА из кристаллической формы с тромбином [15] и MSR, показали хорошее совпадение. В обоих случаях основное различие состоит в квадруплексе аптамера, который действует как сайт связывания тромбина. Ранее было показано, что RE-31 образует специфический комплекс с тромбином. Различия между структурой аптамера до и после добавления белка можно интерпретировать как индуцированную модель соответствия, когда аптамер меняет свою форму при связывании.

Подводя итоги, можно заключить что одной из задач в понимании работы аптамеров является восстановление трёхмерной молекулярной структуры аптамера из МУРР, полученных в растворе. Подход, основанный на МУРР, позволяет находить трёхмерную структуру аптамеров в растворе без кристаллизации, необходимой для дифракции рентгеновских лучей, что не даёт надёжной информации о структуре таких гибких молекул, как нуклеиновые кислоты, в растворе. Успех предлагаемого подхода во многом зависит от знаний о первичной структуре ДНК. Этот способ в дальнейшем может быть применён для нахождения трёхмерных структур аптамеров, ДНК энзимов и рибозимов и может предоставить новые возможности для разработки функциональных нуклеиновых кислот.

Исследование конъюгата арабиногалактана с аптамером и магнитной наночастицей. В работе на первом этапе были изучены структурные особенности арабиногалактана, после чего были исследованы структурные особенности конъюгатов. В настоящее время достижения в синтезе конъюгатов аптамеров с различными лекарствами, биополимерами и наночастицами позволяют увеличить количество исследований в области биомедицины. Конъюгат это молекула (вещество или наноструктура, например), через которую связываются вместе две другие различные молекулы. Большой интерес в лечении рака вызывает применение конъюгатов аптамеров с наноструктурами из-за их высокой специфичности для раковых клеток и низкой токсичности для всего организма. Традиционные низкомолекулярные противоопухолевые препараты очень токсичны для нормальных клеток, а иногда и неэффективны и даже могут увеличивать злокачественность опухоли. В последние годы были разработаны новые нанотехнологии, включающие физические методы разрушения опухолей с помощью наночастиц. Несмотря на высокую эффективность этих методов, они также имеют ограничения, такие как токсичность для клеток и низкая селективность из-за накопления наночастиц в тканях и органах, не являющихся мишенями. Магнитные наночастицы становятся важными для целевой и малоинвазивной терапии рака. К настоящему времени несколько ферромагнитных и суперпарамагнитных наночастиц уже нашли применение в медицинских целях [18]. Особое внимание следует уделять железосодержащим ферроарабиногалактанам (FeAG), в которых железо стабилизировано

арабиногалактаном (AG). Преимуществами FeAG являются низкая токсичность, а также антиоксидантные, иммуномодулирующие и детоксикационные свойства. Избыток AG способствует выведению продуктов распада опухоли. Для улучшения адресной доставки наночастицы можно модифицировать с помощью специфических лигандов-антител или аптамеров. Функционализация наночастиц с помощью аптамеров улучшает их биосовместимость, коллоидную стабильность и увеличивает время циркуляции *in vivo*.

Компьютерное моделирование комплекса AG с аптамером было выполнено с использованием высокоуровневых квантовохимических расчётов. На основе наночастицы, (рис. 13, *a*-слева), была выбрана подходящая модель для моделирования, которая исключает феррокластер и включает репрезентативную часть арабиногалактана (5 сахарных единиц) и восемь нуклеотидов из аптамера ДНК (двухцепочечные пары AT, TA, CG, GC на двух концевых участках аптамера – рис. 13, *a*, *b*-слева).

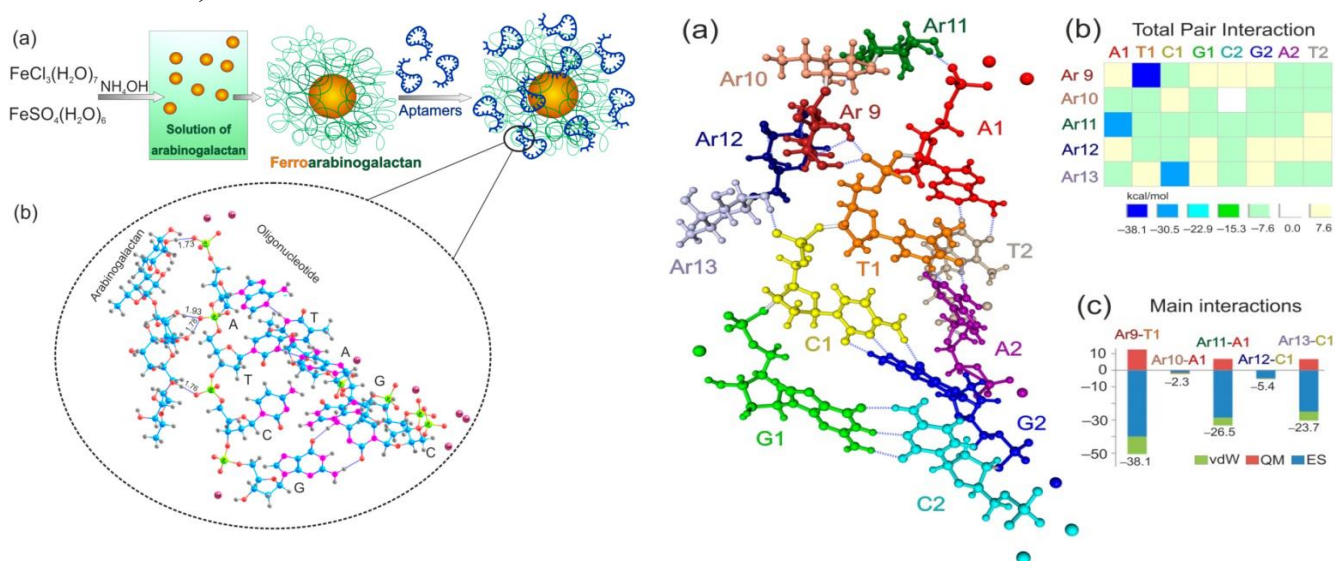


Рис. 13. Синтез наночастиц ферроарабиногалактана, конъюгированных с аптамером (AS-FeAG) (слева) и молекулярная структура с результатами метода FMO применительно к комплексу аптамер-арабиногалактан (справа). Все значения указаны в ккал/моль. Каждое парное взаимодействие делится на электростатическую (ES), квантово-механическую (QM) и ван-дер-ваальсовую (vdW) составляющие

Молекулярная структура была оптимизирована (рис. 13, справа) с использованием метода фрагментных молекулярных орбиталей (FMO) на уровне двухчастичного FMO-разложения с использованием DFTB3 (FMO2-DFTB3) с использованием параметров *3ob* в сочетании PCM. FMO-DFTB/PCM – это быстрый и точный метод, что было продемонстрировано при сравнении оптимизированных белковых структур с экспериментами [19]. Чтобы выявить физическую картину связывания арабиногалактана и аптамера, был использован анализ разложения энергии парного взаимодействия (PIEDA) [20] на уровне теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором 6-31G(d,p) и PCM. Хотя PIEDA предоставляет много компонентов [21], в этой работе для простоты некоторые из них были добавлены вместе, так что взаимодействие фрагмент-фрагмент разделено на электростатическое (ES), квантово-механическое (QM) и ван-дер-ваальсовы (vdW) компоненты.

При моделировании было обнаружено, что нуклеотиды аптамера взаимодействуют с моносахаридами AG, образуя большое количество водородных связей (длиной от 1,734 до 1,927 Å). В зависимости от конформации моносахарид может образовывать одну или две водородные связи с атомами кислорода в фосфатной группе нуклеотида. Видно, что (рис. 13, *a* справа) водородные связи образуются между A1 и Ar11 (одна связь), T1 и Ar9 (две связи), C1 и Ar13 (одна связь). Количественная картина была получена с помощью анализа разложения энергии парного взаимодействия. Анализ подтвердил, что все три парных взаимодействия происходят между парами фрагментов, соединёнными водородными связями (рис. 13, *b*, справа), что проясняет физическую природу связывания. Показаны все взаимодействия, превышающие 1 ккал/моль. Все они притягательные. Как было обнаружено при моделировании, взаимодействия водородных связей между -ОН группами моносахаридов и фосфатными группами в нуклеотидах выделяются большими значениями -23,7, -26,5 и -38,1 ккал/моль (рис. 13, *c* справа). Эти значения соответствуют взаимодействиям фрагмент-фрагмент и включают взаимодействия, отличные от водородных связей; в этом случае зарядово-дипольные взаимодействия являются основным фактором для T1 и C1. Ar9-T1 является самым большим, потому что он включает две водородные связи (рис. 13, *a* справа). Эти результаты определяют, какие нуклеотиды связываются с AG, и дают подсказки относительно того, как модифицировать аптамер, чтобы усилить или ослабить связывание.

В седьмой главе представлены результаты по исследованию магнитных МАХ материалов вида M_2AX . МАХ-фазы представляют собой семейство материалов с атомарным слоем, где М – переходный металл, А элемент А-группы, а Х относится к углероду и/или азоту [22]. Впервые синтезированные в 1960-х годах [23], они были заново открыты в 1990-х, когда Барсум и др. обнаружили уникальное сочетание керамических и металлических свойств. С тех пор их обычно синтезировали в виде объёмных и тонких плёнок, и оказалось, что они обладают исключительными физическими, химическими, электрическими и механическими свойствами. Они происходят из смеси сильных связей М-Х и более слабых связей М-А. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3\dots$) и имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Гексагональная структура, с пространственной группой $R6_3/mmc$, может быть описана как слои М-Х-М-А-М-Х-М. Эти соединения в последнее время привлекают к себе большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, сочетающих в себе характеристики керамики и металлов. Интересным аспектом работы с МАХ-фазами является большое количество возможных изоструктурных композиций. Это обеспечивает быстрый прогресс в понимании роли химии в свойствах материалов. Экспериментальные доказательства наличия магнитных МАХ-фаз были впервые представлены в 2013 году [25], и, хотя эта область все ещё находится в периоде своего становления, представленные на сегодняшний день результаты указывают на множество потенциальных основных магнитных состояний и связанных с ними свойств. Их многослойный характер также делает их идеальной модельной системой для изучения сложных магнитных явлений, которые происходят в атомно-слоистых материалах, выходящих за рамки традиционного ферромагнитного, антиферромагнитного и парамагнитного порядка. Очевидно, что химическое

устройств спинтроники, для согласования решёток обычно необходимо не более 5% в расхождении. Путём замещения можно тонко подбирать подложки для наложения сверху таких плоских материалов, как графен, *h*-BN, и т.д. и, тем самым, можно получать принципиально новые гибридные слоистые материалы с заданными свойствами.

При рассмотрении изменения общего спина, приходящегося на ячейку, в результате замещения, можно отметить несколько интересных моментов (рис. 14). Во-первых, можно заметить, что происходит возрастание общего спина приходящегося на ячейку при введении железа в структуру МАХ-фазы. Во-вторых, в «чистом» виде МАХ-фазы с железом или хромом демонстрируют достаточно высокий общий спин системы (6,13 для 100% хрома и 6,82 для 100% железа). В-третьих, максимальные значения достигаются при введении одного атома железа (с 6,13 до 9,35, т.е. спин возрастает в 1,5 раза) или при введении двух атомов железа (возрастание достигает 8,13), но, при этом, надо делать чередование металлов (например Cr-Fe-Cr-Fe) (рис. 14). Когда атомы хрома замещены атомами железа в одинаковой пропорции, но располагаются послойно (например, Fe-Fe-Cr-Cr), увеличение спина достигает 30% (с 6,13 до 8,13). Такая же картина наблюдается при замещении хрома на $\frac{3}{4}$ атомами железа (возрастание общего спина достигает $7,53 \div 8,12$). Поэтому замещение видится эффективным инструментом для изменения магнитных свойств. При этом в зависимости от цели, меняя или вид замещения (например, с чередованием или нет) или концентрацию можно достигать необходимого магнитного момента.

Табл. 3. Полный спин системы (Т), приходящийся на ячейку и полный спин неэквивалентных атомов в МАХ-фазе с общей формулой $(Cr_{4-n}Fe_n)_{0,5}SiC$ при замещении хрома на железо. «*» - подобный; «-» - отсутствует

Номер атома	Спин															
	$(Cr_3Fe)_{0,5}SiC$					$(Cr_2Fe_2)_{0,5}SiC$						$(Cr_1Fe_3)_{0,5}SiC$				
	Cr-Cr-Cr-Cr	Cr-Cr-Cr-Fe	Cr-Cr-Fe-Cr	Cr-Fe-Cr-Cr	Fe-Cr-Cr-Cr	Cr-Cr-Fe-Fe	Fe-Fe-Cr-Cr	Cr-Fe-Fe-Cr	Fe-Cr-Cr-Fe	Cr-Fe-Cr-Fe	Fe-Cr-Fe-Cr	Cr-Fe-Fe-Fe	Fe-Fe-Fe-Cr	Fe-Cr-Fe-Fe	Fe-Fe-Cr-Fe	Fe-Fe-Fe-Fe
Т	6,13	9,35	9,36	9,36	9,35	8,13	8,13	7,97	8,10	9,48	9,48	7,93	7,53	8,12	7,91	6,82
Cr1	1,86	3,18	2,85	3,14	-	2,77	-	2,86	-	3,04	-	2,89	-	-	-	-
Cr2	*	2,85	3,18	-	3,14	2,76	-	-	2,94	-	3,05	-	-	2,95	-	-
Cr3	*	3,13	-	3,18	2,84	-	2,77	-	2,95	3,04	-	-	-	-	2,85	-
Cr4	*	-	3,14	2,84	3,17	-	2,76	2,85	-	-	3,06	-	2,88	-	-	-
Fe1	-	-	-	-	2,14	-	2,13	-	1,99	-	2,34	-	2,24	2,52	2,14	1,84
Fe2	-	-	-	2,14	-	-	2,15	2,03	-	2,45	-	1,89	2,05	-	2,55	*
Fe3	-	-	2,14	-	-	2,13	-	2,04	-	-	2,35	2,01	1,71	1,84	-	*
Fe4	-	2,13	-	-	-	2,15	-	-	2,02	2,23	-	2,43	-	2,02	1,55	*

При подробном анализе спина при последовательном замещении можно продемонстрировать (табл. 3) за счёт чего формируются такие интересные магнитные свойства. Для системы с одним замещением хрома на железо ($(Cr_3Fe)_{0,5}SiC$) у атомов хрома происходит резкий рост общего спина с 1,86 до $2,84 \div 3,18$ относительно не замещённой структуры (Cr_2SiC). Данное изменение можно связать с переменной степени окисления с Cr^{+2} на Cr^{+3} и, как следствие, сменой ионного радиуса и длин связей. У железа при этом наблюдается спин равный 2,14 что соответствует степени окисления Fe^{+2} .

При рассмотрении $(Cr_2Fe_2)_{0,5}SiC$ можно отметить, что для структуры с чередованием как Fe-Fe-Cr-Cr, у атома хрома незначительно повышается спин (до $2,76 \div 2,95$) а у железа, спины приобретают разное значение от 2,15 до 1,99 что соответствует степени окисления Cr^{+3} и Fe^{+2} соответственно (табл. 3). При чередовании атомных слоёв металла, как Cr-Fe-Cr-Fe наблюдается возрастание общего спина до 9,48 за счёт как хрома (до 3,06) так и железа (до 2,45) что может означать изменение степени окисления железа с Fe^{+2} до Fe^{+3} .

При переходе к структуре $(Cr_1Fe_3)_{0,5}SiC$ происходит незначительное изменение спина на атоме хрома (до 2,85) и разнонаправленное изменение для атомов железа с большим разбросом значений от 1,55 до 2,55 (табл. 3). Таким образом, железо принимает различные степени окисления (Fe^{+2}/Fe^{+3}) в рамках одной ячейки, что должно приводить к интересным физико-химическим свойствам данных материалов. В целом можно видеть, что варьированием химического соотношения между двумя элементами метала можно менять магнитные свойства. Более того, замещением можно варьировать толщину слоёв из каждого карбида металла при фиксированном атомном соотношении между ними, что также может оказаться полезным при построении логических устройств. Расчёты показывают, что это может быть ещё одним способом «тюнинга» их магнитных свойств.

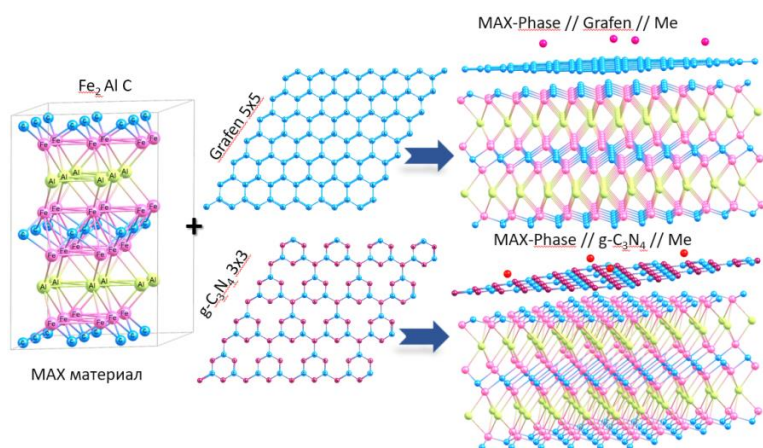


Рис. 15. Моделирование гибридных материалов на основе МАХ фаз, графена или $g-C_3N_4$ и переходного металла

Табл. 4. Параметры решётки (a , Å), длины связи металл-азот (Me-N, Å), магнитные моменты (μ , μ_B) и разность энергии (ΔE , эВ) гибридных соединений TM/ $g-CN_1$ и TM/ $g-CN_2$

TM ион	В плоскости			Вне плоскости			ΔE
	a	Me-N	μ	a	Me-N	μ	
TM/ $g-CN_1$							
Mn	5,39	1,71	3,10	4,83	2,05	4,58	-2,96
Fe	5,23	1,79	2,00	4,83	1,97	3,33	-2,03
TM/ $g-CN_2$							
Mn	7,10	2,35	4,96	7,05	2,35	4,80	-0,26
Fe	7,10	2,35	3,74	7,05	2,35	3,71	-0,22

Проводилось моделирование гибридных материалов на основе МАХ фаз и ряда плоских материалов таких как графен и $g-C_3N_4$ для разработки на их основе гетероструктур с туннельным магнитным резонансом. Ранее были проведены расчёты систем VTe_2 /Графен/ VTe_2 и показана перспектива данных материалов в спинтронике. Расчётное отношение туннельного магнитосопротивления для благоприятной конфигурации гетероструктуры, оценённое в рамках модели Джуллиера, составляет 220%, что открывает возможность использовать такие гибридные материалы в качестве перспективного магнитного туннельного перехода в новых спинтронных наноразмерных устройствах, основанных на эффектах туннельного магнитного сопротивления. Исходя из этого моделировалась структура, состоящая из нескольких слоёв МАХ фазы, графена или $g-C_3N_4$ и, в качестве третьего гибридного слоя, металлов (рис. 15). Полученную систему МАХ/графен/Me или МАХ/ $g-C_3N_4$ /Me оценивали с точки зрения перспектив для приложений спинтроники.

При расчёте таких систем приходится отдельно рассчитывать равновесную конфигурацию каждого фрагмента гибридной структуры. В работе рассчитывали плоскую МАХ фазу, состоящую из 9 слоёв (рис. 15). Далее на полученную структуру МАХ располагали графен или $g\text{-C}_3\text{N}_4$, и находили равновесную геометрию. На следующем этапе на МАХ/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ помещали Me и находили равновесную геометрию. Отдельно для выяснения влияния подложки на спиновое состояние металла рассчитывали гетероструктуры $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Me}$ и биграфен/Me, но уже с полной оптимизацией геометрии. Расчёты показывают, что для МАХ слоёв наблюдается общий спин на ячейку равный 7,68 при этом на двух атомах железа, которые находятся в центре структуры 2,24, на крайних атомах железа – 2,42 что выше, чем для кристалла (Fe_2AlC). У металлов на поверхности графена при этом получился спин равный 3,15 для атомов железа и 2,78 для атомов хрома, а на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и 2,75 для железа и 2,18 для хрома. Таким образом моделирование показывает перспективу в использовании таких структур для применений в спинтронике.

Исследование гибридных слоистых материалов на основе графена и графитового нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ известен в форме двух полиморфных форм, $g\text{-CN}_1$ и $g\text{-CN}_2$, структурно аналогичными графену с регулярными решётками вакансий, которые способны сорбировать ряд металлических адатомов. Данные наноматериалы являются одними из самых перспективных для применения в спинтронике. В данной главе проводилось исследование особенностей адсорбции и миграции атомов переходных металлов первого ряда на биграфене с двойной вакансией и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в качестве моделей экспериментально наблюдаемых условий роста нанокластеров переходных металлов (ТМ). Расчёты были выполнены с использованием пакета моделирования VASP на уровне теории PBE0 с поправками Гримма. Для оптимизации структуры C_3N_4 были рассмотрены два различных изомера: $g\text{-CN}_1$ и $g\text{-CN}_2$, на основе которых были сконструированы гибридные структуры ТМ/ $g\text{-CN}_1$ и ТМ/ $g\text{-CN}_2$ путём заполнения каждой отдельной вакансии $g\text{-CN}_1$ и $g\text{-CN}_2$ атомом переходного металла (ТМ = Mn, Fe) точно внутри поры (плоскости) или поверх её поры (вне плоскости). Для начала были получены модельные структуры для адсорбции ТМ.

Результаты по адсорбции атомов Fe и Mn на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и структурные параметры конформеров ТМ/ $g\text{-CN}_1$ и ТМ/ $g\text{-CN}_2$ представлены в табл. 4. Расчёты электронной структуры показали, что параметры элементарной ячейки ТМ/ $g\text{-CN}_1$ зависят от ионных радиусов атомов ТМ, тогда как структура ТМ/ $g\text{-CN}_2$ остаётся неизменной из-за относительно больших вакансий исходного $g\text{-CN}_2$. Было показано, что низкоспиновое состояние (3,1, 2,0, 4,9 и 3,7 μB) является благоприятным для ТМ/ $g\text{-CN}_1$ и высокоспиновое состояние (4,6, 3,3, 4,8 и 3,7 μB) может быть благоприятным для гибридных структур ТМ/ $g\text{-CN}_2$ соответственно. Различия между магнитными моментами (табл. 4) для плоских и сорбированных внутри пор ТМ могут определять изменения в переносе электронов и природу связывания ионов ТМ с узлами азота. Низкоспиновые состояния могут быть реализованы путём переноса электронов неподелённой электронной пары азота на вакантные d -орбитали атомов Fe/Mn. Это предположение может быть подтверждено (рис. 16), тем что положительная спиновая плотность локализуется как на ТМ, так и на азотных сайтах, Короткие расстояния между атомами азота и ТМ приводят к переносу электронов с p -орбиталей азота на d -

орбитали ТМ. Спиновая плотность для сорбированных внутри пор ТМ локализована на ТМ-ионе (рис. 16).

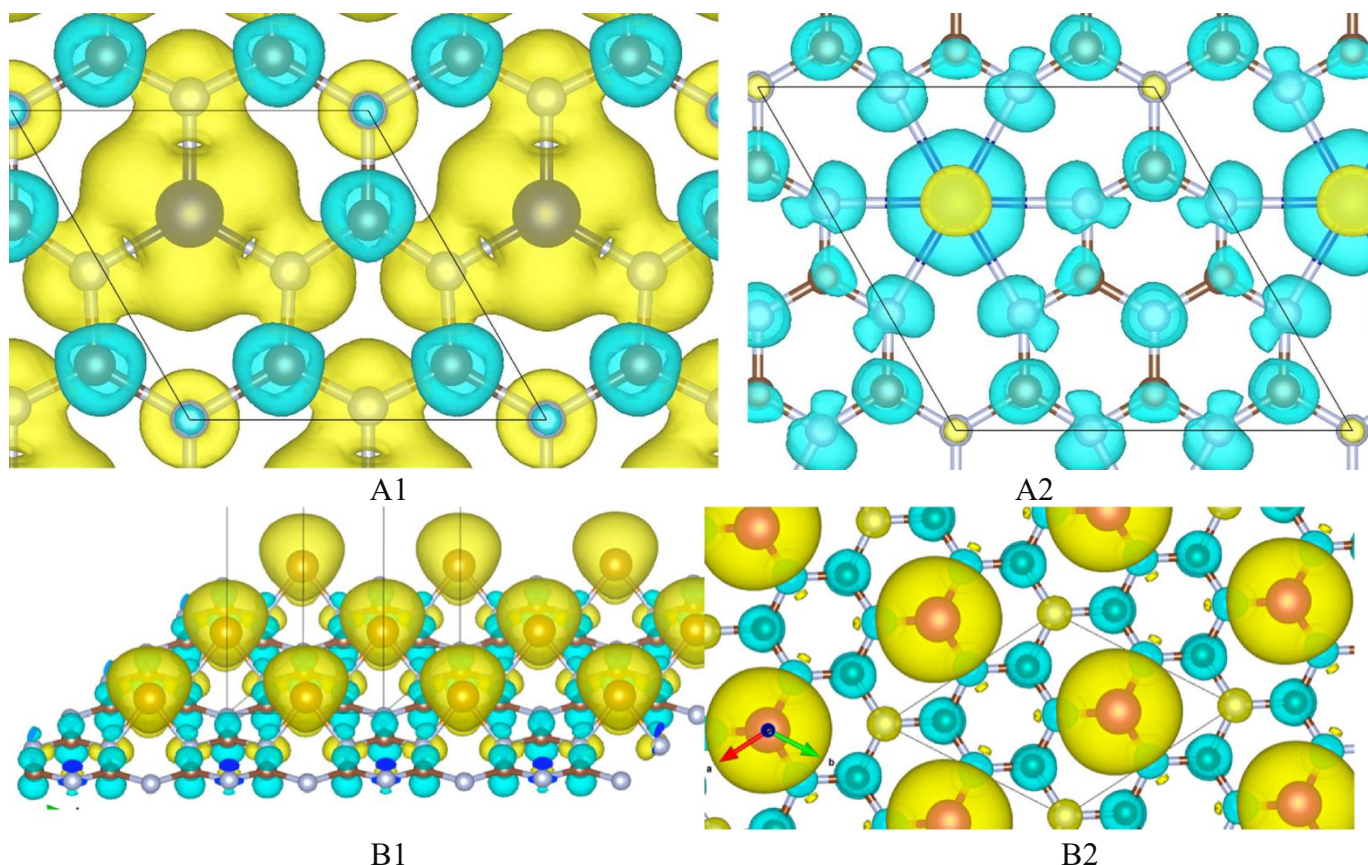


Рис. 16. Пространственное распределение спиновой плотности сорбированных внутри пор Mn/g-CN_1 (A1) и Mn/g-CN_2 (A2) и Fe/g-CN_1 (B1) и Fe/g-CN_2 (B2). Плотность спина α – бирюзовый цвет, β – жёлтый. Элементарные ячейки обозначены параллелограммами. Атомы углерода – коричневый цвет, атомы азота – серый

Было показано, что химическая связь атомов железа и марганца с азотом оказалась настолько прочной, что невозможно удержать атомы металла на поверхности гетероструктуры TM/g-CN_2 , то есть ТМ-атомы должны проникать внутрь поры. В отличие от этого, небольшой размер вакансии g-CN_1 удерживает оба ТМ-атома вне поры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Показано, что колебательные ИК-спектры в области 1700 см^{-1} формируются колебаниями $-\text{COOH}$ и C=O групп для возможных валентных изомеров фуллеренола с общей формулой $\text{Gd@C}_{82}\text{O}_x\text{H}_y$. Во время синтеза фуллеренола происходит нарушение целостности углеродного каркаса с образованием различных функциональных групп на поверхности: карбокси-, гидрокси- и кислородных мостиков.
2. Показано, что эндоэдральные комплексы с общей формулой $\text{Gd@C}_{82}\text{O}_x(\text{OH})_y$ с $x = 0$ и 3 и $y = 24$, обладают хорошими антиоксидантными свойствами для биомедицинских применений. Химической реакционной способности способствует внедрённый атом Gd. В случае относительно небольшого числа функциональных групп на углеродном каркасе C_{82} ($x \sim 3$; $y \sim 24$) π -электронная система комплекса $\text{Gd@C}_{82}\text{O}_x\text{H}_y$ сохраняется. Комплексы обладают высоким

- сродством к электрону, что обеспечивает антиоксидантные свойства. Увеличение количества гидроксильных групп ($y > 24$) в комплексах $Gd@C_{82}O_x(OH)_y$ приводит к образованию внутримолекулярных водородных связей между различными группами, что препятствует химическому взаимодействию с растворителем, что, в свою очередь, приводит к уменьшению реакционной способности.
3. На основе расчётов спектров поглощения и испускания ионных форм флуоресцеина, эозина и эритрозина с помощью теории функционала плотности получена линейная регрессия для расчётных и экспериментальных энергий переходов по D, MI, MII, Q, Z и C-формам, которая была использована для прогнозирования спектров флуоресценции ионных и молекулярных форм, экспериментальное определение которых невозможно. Предсказанные длины волн испускания хиноида, моноаниона и цвиттериона составляют 549, 494 и 482 нм, соответственно. Доминирующей флуоресцентной формой в широком интервале pH остаётся дианионная форма с испусканием в области 513 нм, которая определяет энергетическое положение и интенсивность максимума испускания смеси ионных форм.
 4. Было показано, что наличие различных алкильных заместителей в структуре сополифлуоренов не влияет на электронное строение и как следствие на спектры поглощения. Было показано, что наименьшее значение энергетической щели достигается при присоединении флуорена к карбазолу в положении 2,7, поскольку электронная плотность равномерно делокализуется на всей сопряжённой части полимера
 5. Моделирование конформации молекул феромонов при возбуждении светом показало изменение дипольного момента до 30% относительно линейной конформации молекул, содержащих кислород, а для непредельных углеводородов – до 50%. Было показано, что для феромонов, не содержащих кратные связи, максимум поглощения лежит в диапазоне 136-144 нм, для непредельных углеводородов и непредельных кислородсодержащих феромонов – в диапазоне 157-204 нм, для кислородсодержащих феромонов с сопряжёнными двойными связями – в диапазоне 226-230 нм. На основе моделирования реакций феромонов в возбуждённом состоянии с водой и кислородом было показано, что барьер реакции либо отсутствует, либо снижается в несколько раз. Была определена корреляция между физико-химическими свойствами молекул и коммуникацией насекомых.
 6. Построена модель флуоресценции фотопротеина обелина. Показано, что экспериментально наблюдаемая длина волны излучения 500 нм соответствует «комплексу с переносом протона» между кислородом целентерамида и гистидином His22. Фотовозбуждение в верхние электронно-возбуждённые состояния на 260–300 нм вызывает дополнительную, к сине-зелёной, флуоресценцию в ближней УФ-области. Возбуждение, ответственное за этот электронный переход, формируется бензольным фрагментом к конъюгированному пиразиново-фенольному фрагменту целентерамида. Данное явление может вносить вклад в УФ-флуоресценцию фотопротеинов.
 7. Разработан новый метод для определения атомной структуры наноразмерных некристаллических объектов по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и теоретического моделирования. На примере аптамера RE-31, который имеет кристаллическую структуру с белком, была произведена апробация метода

- и получена структура молекулы в согласии с экспериментальными данными. Данный подход позволил получить атомную структуру при нормальных условиях в растворе для биомедицинских исследований.
8. На основе моделирования конъюгатов аптамера и арабиногалактана с магнитными наночастицами была выявлена природа взаимодействия между аптамерами и природными полисахаридами. Было показано, что в зависимости от конформации моносахарид образует одну или две водородные связи с атомами кислорода в фосфатной группе нуклеотида. Взаимодействия водородных связей между -ОН группами моносахаридов и фосфатными группами в нуклеотидах выделяются большими значениями от -24 до -38,1 ккал/моль.
 9. Теоретически исследованы M_2AX фазы Cr_2SiC , Fe_2SiC и Fe_2AlC , Cr_2AlC , Mn_2AlC с различным магнитным упорядочением. Было показано, что антиферромагнитное состояние оказывается выгоднее по энергии относительно ферромагнитного. В частности, в системе от Cr_2SiC ($S=6$), через последовательное замещение хрома в слоях по общей формуле $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0,5}SiC$, до Fe_2SiC ($S=6,5$) показано изменение суммарного спина с возрастанием до $S=9$ для систем с одним атомом железа и тремя атомами хрома, до $S=8$ с двумя атомами железа и хрома и до $S=8$ для одного атома хрома и трёх атомов железа.
 10. Предложены гибридные структуры, состоящие из слоёв MAX фаз, и плоских структур биграфена и C_yN_x с различными металлами на поверхности. В гетероструктурах типа Металл/биграфен и Металл/ $g-C_yN_x$ были определены высоко- и низкоспиновые состояния в зависимости от величины пор в плоском материале. На основе расчётов электронной структуры было показано, что низкоспиновое состояние (3,10, 2,00, 4,96 и 3,74 μ_B) является энергетически выгодным для $Me/g-CN_1$ а высокоспиновое состояние (4,58, 3,33, 4,80, 3,71 μ_B) благоприятно для гибридных структур $Me/g-CN_2$ соответственно.

Автор выражает благодарность своим учителям, проф. С.Г. Овчинникову и П.В. Аврамову, за многолетнее успешное сотрудничество и консультирование на всех этапах подготовки работы. Своим коллегам по работе А.А. Кузубову, С.А. Варганову, Д.Г. Фёдорову, А.С. Фёдорову, П.О. Краснову, А.А. Шубину, А.Э. Соколову, С.Н. Варнакову; соратникам, студентам, аспирантам: Л.Ю. Антипиной, П.В. Артюшенко, И.А. Щугоревой, А.В. Роговой, А.В. Шакировой. Всем своим (144) соавторам! Сотрудникам Института Физики им. Л.В. Киренского за замечания и помощь в обсуждении результатов и, самое главное, поддержку. В работе, в части расчётов, принимали участие Л.Ю. Антипина, П.В. Артюшенко, О.В. Осина, Е.Ю. Маляр, В.Ю. Клемичева, Е.А. Ковалёва, И.А. Щугорева, Ю.А. Мельчакова, А.А. Позднякова, А.А. Шакирова, А.В. Рогова, В.В. Козак, Д.А. Иванова, Н.А. Фёдорова, Ю.С. Ольшевская, А.В. Ковалёва, В.А. Помогаев, А.А. Шубин, С.А. Варганов, Д.Г. Фёдоров, А.А. Кузубов, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. Эксперимент для флуоресцеина и его аналогов был проведён сотрудниками Сибирского федерального университета на Базовой кафедре фотоники и лазерных технологий под руководством Е.А. Слюсаревой и М.А. Герасимовой. Для органических полимеров эксперимент проводился в Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. С.-Петербург) под общим руководством А.В. Якиманского, Г.В. Носовой и Р.Ю. Смыслова. Эксперимент по фуллеренолам был проведён

сотрудниками Лаборатории аналитических методов исследования вещества, Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, под руководством Г.Н. Чурилова и Н.Г. Внуковой, антиоксидантная активность проверялась в Лаборатории фотобиологии Института биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН под общим руководством Н.С. Кудряшовой. Поддержка экспериментальными данными по феромонам и дальнейшая статистическая обработка были проведены сотрудниками Института леса ФИЦ КНЦ СО РАН В.Г. Суховольским, Т.М. Овчинниковой, П.Е. Цикаловой и А.В. Ковалёвым. Эксперименты по фотопротеинам и их субстратам были проведены в Лаборатории фотобиологии Института биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН по общим руководством заведующего лабораторией Е.С. Высоцкого, спектральные характеристики целентерамида под общим руководством Н.С. Кудряшовой. Экспериментальная поддержка по аптамерам осуществлялась в Лаборатории физики магнитных явлений Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН В.Н. Заблудой, А.Э. Соколовым, Р.В. Морячковым, в лаборатории цифровых управляемых лекарств и тераностики ФИЦ КНЦ СО РАН под общим руководством А.С. Кичкайло и сотрудниками МГУ НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского под руководством В.А. Спиридоновой. Работы по арабиногалактану осуществлялись сотрудниками Института химии Ю.Н. Маляром, А.С. Козаченко и Н.Ю. Васильевой. Экспериментальная поддержка по МАХ фазам осуществлялась в Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН в Лаборатории физики магнитных явлений под общим руководством С.Г. Овчинникова и в Лаборатории магнитных МАХ материалов под общим руководством С.Н. Варнакова.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в реферируемых журналах

1. Felix N. Tomilin, Anastasia V. Rogova, Ludmila P. Burakova, Olga N. Tchaikovskaya, Pavel V. Avramov, Dmitri G. Fedorov and Eugene S. Vysotski. Unusual shift in the visible absorption spectrum of an active ctenophore photoprotein elucidated by time-dependent density functional theory. *Photochem Photobiol Sci* 20(4), 559–570 (2021).
2. Shakirova AA, Tomilin FN, Pomogaev VA, Vnukova NG, Churilov GN, Kudryasheva NS, Tchaikovskaya ON, Ovchinnikov SG, Avramov PV. Synthesis, Mass Spectroscopy Detection, and Density Functional Theory Investigations of the Gd Endohedral Complexes of C82 Fullerenols. *Computation*. 2021; 9(5):58.
3. I. Melchakova, K.M. Nikolaeva, E.A. Kovaleva, F.N. Tomilin, S.G. Ovchinnikov, O.N. Tchaikovskaya, P.V. Avramov, A.A. Kuzubov, Potential energy surfaces of adsorption and migration of transition metal atoms on nanoporous materials: the case of nanoporous bigraphene and g-C₃N₄, *Applied Surface Science*, Vol. 540, Part 1, 28 (February) 2021, pp. 148223-148232
4. Ф.Н. Томилин, А.А. Шубин, В.В. Козак, Д.А. Иванова, Н.А. Федорова, Ю.С. Ольшевская, А.В. Ковалева, П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. Влияние замещения на магнитные моменты атомов железа и хрома в МАХ-фазах вида (Cr_{4-x}Fe_x)_{0.5}SiC. Теоретический расчёт. *Физика Металлов и Металловедение*, 2022, том 123, № 7, с. 1–5
5. Rogova, A.V., Tomilin, F.N., Gerasimova, M.A., Slyusareva, E.A. Modeling of Electronic Spectra of Ionic Forms of Eosin and Erythrosin. *Russian Physics Journal*, 2020, 63(8), pp. 1417–1423
6. Aleksandr S. Kazachenko, Felix N. Tomilin, Anastasia A. Pozdnyakova, Natalia Yu. Vasilyeva, Yuriy N. Malyar, Svetlana A. Kuznetsova and Pavel V. Avramov Theoretical DFT interpretation of infrared spectra of biologically active arabinogalactan sulphated derivatives. *Chemical Papers* 74, pp 4103–4113 (2020).
7. Olga S. Kolovskaya, Tatiana N. Zamay, Galina S. Zamay, Vasily A. Babkin, Elena N. Medvedeva, Nadezhda A. Neverova, Andrey K. Kirichenko, Sergey S. Zamay, Ivan N. Lapin, Evgeny V. Morozov, Alexey E. Sokolov, Andrey A. Narodov, Dmitri G. Fedorov, Felix N. Tomilin, Vladimir N. Zablude,

- Yulia Alekhina, Kirill A. Lukyanenko, Yury E. Glazyrin, Valery A. Svetlichnyi, Maxim V. Berezovski and Anna S. Kichkailo. Aptamer-Conjugated Superparamagnetic Ferroarabinogalactan Nanoparticles for Targeted Magnetodynamic Therapy of Cancer. *Cancers* 2020, 12(1), 216
8. Marina A. Gerasimova, Felix N. Tomilin, Elena Yu. Malyar, Sergey A. Varganov, Dmitri G. Fedorov, Sergey G. Ovchinnikov, Evgenia A. Slyusareva Fluorescence and photoinduced proton transfer in the protolytic forms of fluorescein: Experimental and computational study. *Dyes and Pigments*, 2020, Volume 173, 107851
 9. L. V. Begunovich, A. V. Kuklin, M. A. Visotin, A. A. Kuzubov, F. N. Tomilin, A. S. Tarasov, Yu. G. Mikhalev, P. V. Avramov, Triple VTe₂/Graphene/VTe₂ Heterostructures as Perspective Magnetic Tunnel Junction, *Applied Surface Science*. Volume 510, 30 April 2020, 145315.
 10. Michael Przybylski, Loredana Lupu, Pascal Wiegand, Nico Hüttmann, Stephan Rawer, Wolfgang Kleinekofort, Irina Shugoreva, Anna S. Kichkailo, Felix N. Tomilin, Alexander Lazarev, and Maxim V. Berezovski. Molecular Epitope Determination of Aptamer Complexes of the Multi-domain Protein C-Met by Proteolytic Affinity- Mass Spectrometry. *ChemMedChem* 2020, 15, pp. 1–8.
 11. Melchakova I., Kovaleva E.A., Mikhaleva N.S., Felix N. Tomilin, Sergey G. Ovchinnikov, Alexander A. Kuzubov, Paul Avramov. External electric field effect on electronic properties and charge transfer in CoI₂/NiI₂ spinterface. *Int. J. Quantum Chem.* Volume 120, Issue 3. 2020; 120:e26092.
 12. Felix N. Tomilin, Roman Moryachkov, Irina Shchugoreva, Vladimir N. Zabluda, Georgy Peters, Mikhail Platunov, Vera Spiridonova, Anastasia Melnichuk, Anastasia Atrokhova, Sergey S. Zamay, Sergey G. Ovchinnikov, Galina S. Zamay, Alexey Sokolov, Tatiana N. Zamay, Maxim V. Berezovski, Anna S. Kichkailo, Four steps for revealing and adjusting the 3D structure of aptamers in solution by small-angle X-ray scattering and computer simulation / *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2019, 411, pp. 6723-33.
 13. E.A. Kovaleva, I. Melchakova, N.S. Mikhaleva, F.N. Tomilin, S.G. Ovchinnikov, W. Baek, V.A. Pomogaev, P. Avramov, A.A. Kuzubov, The role of strong electron correlations in determination of band structure and charge distribution of transition metal dihalide monolayers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019, Vol. 134, pp. 324-332.
 14. Ruslan Yu Smyslov, Felix N. Tomilin, Irina A. Shchugoreva, Galina I. Nosova, Elena V. Zhukova, Larisa S. Litvinova, Alexander V. Yakimansky, Ily aKolesnikov, Igor G. Abramov, Sergei G. Ovchinnikov, Paul V. Avramov. Synthesis and photophysical properties of copolyfluorenes for light-emitting applications: Spectroscopic experimental study and theoretical DFT consideration/ *Polymer*, April 2019, Volume 168, 2 Pages 185-198.
 15. F.N. Tomilin, A.S. Fedorov, P.V. Artyushenko, S.G. Ovchinnikov, T.M. Ovchinnikova, P.E. Tsikalova, V.G. Soukhovolsky. Estimation of the thermal and photochemical stabilities of pheromones Estimation of the thermal and photochemical stabilities of pheromones / *Journal of Molecular Modeling*. 2018 24:323 (9 pages).
 16. Fedorov, A.S.; Kuzubov, A.A.; Visotin, M.A.; Tomilin, F.N. New method for calculations of nanostructure kinetic stability at high temperature // *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2017, Vol. 440 pp. 167-170.
 17. Kuklin A.V., Kuzubov A.A., Kovaleva E.A., Mikhaleva N.S., Tomilin F.N., Hyosun Lee, Avramov P.V. Two-dimensional hexagonal CrN with promising magnetic and optical properties: A theoretical prediction / *Nanoscale* / Vol 9, (2), 621-630, 2017
 18. R. Alieva, F. Tomilin, A. Kuzubov, S. Ovchinnikov, N. Kudryasheva // Ultravioletfluorescence of coelenteramide and coelenteramide-containing fluorescent proteins. Experimental and theoretical study // *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 162 (2016) 318–323
 19. P.V. Artyushenko, F.N. Tomilin, A.A. Kuzubov, S.G. Ovchinnikov, P.E. Tsikalova, T.M. Ovchinnikova, V G. Soukhovolsky. Action of the atomic and electronic structure of pheromone molecules on the effectiveness of communication in xylophagous insects // *Journal of structural chemistry*. Vol. 57, No. 2, pp. 287-293, 2016.
 20. O.A. Yaykova, F.N. Tomilin, I.A. Dubinina, A.A.Kuzubov, A.I.Dudnik, N.G.Vnukova, S.G. Ovchinnikov, G.N.Churilov. The properties of the water-soluble hydroxy-polyhydroxy fullerenes in auto-oxidation reactions epinephrine. *Journal of Sib. Fed. Univ. Chem.* 4 (2015 8) 533-540
 21. Eliseeva N.S., Kuzubov A.A., Ovchinnikov S.G., Serzhantova M.V., Tomilin F.N., Fedorov A.S. Theoretical study of the magnetic properties of ordered vacancies in 2D hexagonal structures:

- Graphene, 2D-SiC, and h-BN / JETP Letters / T. 95 Vol 11, pp. 555 - 559, 2012
22. Kuzubov, A.A.; Fedorov, A.S.; Eliseeva, N.S.; Tomilin, F.N.; Avramov, P.V.; Fedorov, D.G. High-capacity electrode material BC₃ for lithium batteries proposed by ab initio simulations / Physical Review B / T. 85 Vol 19, 2012
 23. Slyusareva, E.A.; Tomilin, F.N.; Sizykh, A.G.; Tankevich, E.Yu.; Kuzubov, A.A.; Ovchinnikov, S.G. The effect of halogen substitution on the structure and electronic spectra of fluorone dyes / Optics and spectroscopy / T. 112 Vol 5, pp. 671 - 678, 2012
 24. Tomilin, F.N.; Tikhonova, L.V.; Ereemeeva, E.V.; Ovchinnikov, S.G.; Vysotski, E.S. Quantum chemical study of 2-hydroperoxycoelenterazine generation / Luminescence, T. 27 V2, p165-166, 2012
 25. Antipina, L.Yu; Tomilin, F.N.; Vysotskii, E.S.; Ovchinnikov, S.G. A quantum chemical study of the formation of 2-hydroperoxy-coelenterazine in the Ca²⁺-regulated photoprotein obelin / Journal of structural chemistry / T. 52 Vol 5, pp. 870 - 875, 2011
 26. F.N. Tomilin, O.V. Osina, A.A. Kuzubov, S.G. Ovchinnikov, P. E. Volkova, T. M. Ovchinnikova and V. G. Soukhovolsky «Stability of forest lepidopteran pheromones against environmental factors», Biophysics, 2011, Vol. 56, No. 4, pp. 695–701.
 27. S.G. Ovchinnikov, L.Yu. Antipina, F.N. Tomilin, A.A. Kuzubov, Effect of electron correlations on the structure of photoprotein substrates JETP Letters, 2010, Vol. 91, No. 9, pp. 490–493.
 28. Tomilin F. N., Antipina L. U., Ereemeeva E.V., Ovchinnikov S. G., Vysotski E. S. Quantum chemical study of mechanism of active photoprotein generation//Luminescence, V.25, No.2. 2010. P. 210-211
 29. F.N. Tomilin, Antipina L.U., E.S. Vysotskiĭ, S.G. Ovchinnikov, I.I. Gitel'zon. The mechanism of formation of emitter by fluorescence of calcium-discharged obelin/ Biofizika, 2009, 54(4):630-637
 30. F.N. Tomilin, L.U. Antipina, S.G. Ovchinnikov, E.S. Vysotski, “The theoretical studies of light emitters in bioluminescence of Ca²⁺-regulated photoprotein obelin”, Luminescence, March-April 2008, V.23, Issue № 2, P. 96
 31. F.N. Tomilin, L.U. Antipina, E.S. Vysotski, S.G. Ovchinnikov, I.I. Gitelzon, Fluorescence of calcium-discharged obelin: The structure and molecular mechanism of emitter formation, Dokl. Biochem. Biophys. 422 (2008) 279-284.

Монографии

1. В.Г. Суховольский, П.В. Артюшенко, Ф.Н. Томили, П.Е. Цикалова, А.В. Ковалев. Феромоны лесных насекомых: системный и квантовохимический анализ. Монография, Товарищество научных изданий КМК, Москва. ISBN: 978-5-907372-66-5, 2021. – Стр. 150.
2. Ovchinnikov S., Tomilin F., Artushenko P., Sukhovol'sky V., Ovchinnikova T., Volkova P., Baranchikov Y., Vysotskii E. Quantum chemical modeling in the molecular ecology. Глава в книге «Models of the ecological hierarchy: From molecules to the ecosphere». 2012, pp. 3-13. - (Developments in environmental modelling; Vol. 25), doi: 10.1016/B978-0-444-59396-2.00001-8. - Cited References: 14. - ISSN 0167-8892. - ISSN 978-0-444
3. Л. Антипина, Ф. Томили, С. Овчинников. Билюминесценция фотопротейна обелина. Квантовохимическое описание. // Монография. LAP Lambert Academic Publishing ISBN: 978-3-8433-0038-4, 2010. – Стр. 101.

Конференции

1. Tomilin F.N., Kozak V.V., Ivanova D.A., Fedorova N.A., Shubin A.A., Ovchinnikov S.G. Theoretical prediction of the structure and electronic properties M₂AX phase (M=Fe, Cr, Mn; A=Al, Si; X=C). International Conference “Functional Materials. ICFM 2021” Alushta, Crimea, October 4–8, 2021
2. F. Tomilin, V. Kozak, D. Ivanova, N. Fedorova, A. Shubin. Structural and electronic properties of the heterostructures based on Me₂AlC-phase predicted by quantum chemistry calculations. 2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021
3. D. Ivanova, N. Fedorova, V. Kozak, A. Shubin, Felix Tomilin. Atomic and electronic structure of MAX-phase Cr₂AlC studied by DFT calculations/2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021
4. A. Shubin, J. Olshevskaya, A. Kovaleva, F. Tomilin. Choice of the DFT functional for calculation electronic properties of (CrFe)SiC MAX phases. 2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021

5. J. Olshevskaya, A. Shubin, A. Kovaleva, F. Tomilin. The Effect of Iron Substitution on the Structure and Electronic Properties of Cr_2SiC by theoretical method. 2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021
6. N. Fedorova, V. Kozak, D. Ivanova, A. Shubin, F. Tomilin. Theoretical Prediction Structure of the M_2AX phase Fe_2AlC . 2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021
7. V. Kozak, D. Ivanova, N. Fedorova, A. Shubin, F. Tomilin. Structural and electronic properties of the MAX-phase Mn_2AlC finding by the hybrid functional B3LYP. 2nd FunMAX Workshop 2021. Krasnoyarsk, Russia, September 14-17, 2021
8. Рогова А.В., Томили́н Ф.Н., Герасимова М.А., Слюсарева Е.А. Исследование люминесцентных свойств ксантеновых красителей в комплексе с хитозаном Материалы XVIII молодёжной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике. С. 113. Иркутск, Россия, июль 5-9, 2021.
9. F.N. Tomilin, A.V. Rogova, M.A. Gerasimova, E.A. Slyusareva. Theoretical and experimental studies of the optical properties of organic materials with a high luminescence yield used in biomedical applications. The 15th International Conference on Pulse Lasers and Laser Applications – AMPL-2021, Tomsk, Russia September 13-17, 2021.
10. Gryaznova Anastasia, Khegay Svetlana, Rogova Anastasia, Tomilin F.N. The effect of solvents on the solvatochromic properties of the dicyanomethylene-(pyran) molecule. AMPL-2019, Sept. 15-20, 2019, Tomsk, Russia
11. Artyushenko P., Rogova A., Shchugoreva I., Gryaznova A., Tomilin F.N. Study of the spectral properties of obelin photoprotein: Quantum-Chemical Consideration. AMPL2019, Sept. 15-20, 2019, Tomsk, Russia
12. A. Rogova, P. Artyushenko, I. Shchugoreva, A. Gryaznova, F. Tomilin. Study of the spectral properties of berovin photoprotein: quantum-chemical calculations. AMPL2019, Sept. 15-20, 2019, Tomsk, Russia
13. Shchugoreva I., Artyushenko P., Nikolaeva K., Khegay S., Tomilin F.N. Study of the optical properties of copolyfluorenes by theoretical methods. AMPL2019, Sept. 15-20, 2019, Tomsk, Russia
14. The 14th International Conference on Pulse Lasers and Laser Applications. AMPL2019, Sept. 15-20, 2019, Tomsk, Russia
15. Морячков Р.В., Заблуда В.Н., Кичкайло А.С., Щугорева И.А., Томили́н Ф.Н., Замай Г.С., Соколов А.Э. Исследование пространственной структуры биомолекул ДНК-аптамеров с помощью синхротронного рентгеновского излучения. (ВНКСФ-25, Крым). 2019.
16. F. Tomilin, R. Moryachkov, I. Shchugoreva, E. Kaufman, A. Drevolsky, A. Sokolov. Molecular structure restoration of aptamers by Small Angle X-ray Scattering and Computer Simulation. Aptamers in Russia 2019, Molecular Therapy Nucleic Acids. Volume 17, 20 August 2019
17. Tomilin F.N., Rogova A.V., Kaufman E.V., Drevolsky A.S., Gerasimova M.A., Slyusareva E.A. Solvent effect in the theoretical absorption and emission spectra of fluorescein dyes. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering September 15-20, 2019, Tomsk, Russia
18. Суховольский В.Г., Артюшенко П.В., Томили́н Ф.Н., Тарасова О.В., Цикалова П.Е., Ковалев А.В., Овчинникова Т.М. Эффективность канала феромонной коммуникации при различных конформациях молекул феромонов. XIX симпозиум «Сложные системы в экстремальных условиях». «ФИЦ КНЦ СО РАН». Красноярск, 2018
19. Томили́н Ф.Н., Щугорева И.А., Смыслов Р.Ю., Носова Г.И., Овчинников С.Г. Теоретический расчёт и фотофизические свойства светоизлучающих сополифлуоренов. XVI Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, Россия, 2018.
20. Артюшенко П.В., Томили́н Ф.Н. Влияние структуры феромонных молекул на эффективность канала феромонной коммуникации насекомых. XIX Всероссийский симпозиум «ФИЦ КНЦ СО РАН». Красноярск, Россия, 2018. С. 19-22.
21. Николаева К.М., Щугорева И.А., Томили́н Ф.Н., Ковалева Е.А. Квантово-химическое моделирование адсорбции атомов переходных металлов на дефектах в биграфене. "Новые материалы и перспективные технологии". Санкт-Петербург, Россия, 2018. С. 398-399.
22. Щугорева И.А., Николаева К.М., Томили́н Ф.Н., Ковалева Е.А. Квантово-химическое моделирование интерфейсов $\text{Co}/\text{h-BN}/\text{Pt}$. "Новые материалы и перспективные технологии". Санкт-Петербург, Россия, 2018. С. 557-558.

23. Ф.Н. Томилин, С.Г. Овчинников. Квантово-химические подходы при изучении биологически активных систем. «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования». Новый Афон, Абхазия, 16-27 августа 2017
24. Яйкова О.А., Томилин Ф.Н., Дубинина И.А., Кузубов А.А., Дудник А.И., Внукова Н.Г., Овчинников С.Г., Чурилов Г.Н. Свойства водорастворимых окси-полигидрокси фуллеренов в реакции автоокисления адреналина. X Межрегиональной научно-практической конференции КГПУ им. В.П. Астафьева. Красноярск, Россия, 2017. С. 155-159.
25. Артющенко П.В., Томилин Ф.Н., Цикалова П.Е. Применение квантово-химических методов для оценки влияния физико-химических характеристик феромонов пядениц *Geometridae* на эффективность химической коммуникации. Всероссийская научно-практическая конференция. Красноярск, Россия, 2017. С. 16-20.
26. Ф.Н. Томилин, П.В. Артющенко, С.Г. Овчинников, П.Е. Цикалова, Т.М. Овчинникова и В.Г. Суховольский. Влияние электронной структуры молекул феромонов на эффективность коммуникации насекомых-ксилофагов. «Физика — наукам о жизни» С-Петербург, Россия, 18–22 сентября 2016г
27. Смыслов Р.Ю., Г.И. Носова, И.В. Берёзин, Е.Ф. Жукова, Т.Н. Некрасова, Томилин Ф., Щугорева И., Овчинников С., Копица Г.П., Haramus V., Angelov B. Сополифлуорены как светоизлучающие полимеры: хемо- и биосенсоры. «Физика — наукам о жизни» С-Петербург, Россия, 18–22 сент. 2016 г
28. Артющенко П.В., Томилин Ф.Н. Оценка влияния факторов среды на устойчивость молекул феромонов чешуекрылых насекомых квантово-химическими методами. XVIII Всероссийский симпозиум с международным участием. СФУ, Красноярск, Россия, 2016. С. 10.
29. Томилин Ф.Н., Маляр Е.Ю., Слюсарева Е.А., Герасимова М.А., Овчинников С.Г. Изучение спектральных свойств ионных форм красителей флуоронов в зависимости от теоретических моделей расчётов. XV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, Россия, 2016. С. 164.
30. Артющенко П.В., Томилин Ф.Н., Кузубов А.А., Овчинников С.Г., Цыкалова П.Е., Овчинникова Т.М. Устойчивость молекул феромонов насекомых-ксилофагов к внешним факторам. Всероссийская научно-практической конференции. Красноярск, Россия, 2015. С. 89-90.
31. S. Ovchinnikov, P. Artushenko, F. Tomilin, V. Sukhovol'sky, T. Ovchinnikova, P. Volkova. Quantum-chemical study of the stability of pheromone molecules to environmental factors. (ISEM 2013) Toulouse, France, October 28-31, 2013
32. Ф.Н. Томилин, Е.Ю. Танкевич, Е.А. Слюсарева, А.Г. Сизых, С.Г. Овчинников. Квантово-химическое изучение влияния растворителя и галогензамещения на электронные спектры молекул флуоронов. XIII Международную конференцию по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, Россия, 15-22 июля 2012 г., г.
33. F.N. Tomilin, L.V. Tikhonova, E.V. Ereemeeva, S.G. Ovchinnikov, and E.S. Vysotski, Quantum chemical study of 2 hydroperoxycoelenterazine generation. 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence. 27 мая – 02 июня 2012 г. Гуэльф, Канада
34. П.В. Артющенко, Ф.Н. Томилин, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников. Исследование устойчивости молекул феромонов некоторых видов насекомых к солнечной радиации квантово-химическими методами. XV Международная научно-практической конференция «Экология. Человек. Общество», 26 сентября – 5 октября г. Киев, Украина, 2012 г.
35. S. Ovchinnikov, F Tomilin. Quantum chemical modeling in the molecular ecology ECEM 2011, Riva del Garda, Trento, Italy, 30 May – 2 June, 2011
36. Томилин, Ф.Н. Л.Ю. Антипина, Е.С. Высоцкий, С.Г. Овчинников. Моделирование образования активного фотопротейна обелина квантово-химическими методами. VI Съезда российского фотобиологического общества, п. Шепси, Краснодарский край, Россия, 15-22 сент. 2011г.
37. F.N. Tomilin, L.U. Antipina, E.V. Ereemeeva, S.G. Ovchinnikov, and E.S. Vysotski. Quantum chemical study of mechanism of active photoprotein generation. 16th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence. Апрель 19-23, 2010, г. Лион, Франция
38. Л.Ю. Антипина, Ф.Н. Томилин, С.Г. Овчинников. Квантово-химическое исследование процесса формирования целентеразина и его изомерных форм. Международная школа-конференция «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании», Уфа. Россия, 3-7 окт. 2010г.

39. Tomilin, F.N., Antipina, L.U., Ovchinnikov, S.G., Vysotski E.S. The theoretical studies of light emitters in bioluminescence of Ca²⁺-regulated photoprotein obelin. 15th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (15th ISBC) May 13 -17, 2008, Shanghai, China
40. Antipina L.Y., Tomilin F.N., Ovchinnikov S.G., Quantum-chemical methods of research Ca-regulated photoprotein obelin. The scientific conference of student of physics, Krasnoyarsk, Russia, 2007
41. Antipina L.Y., Tomilin F.N., Kachin S.V., Quantum-chemical investigation of bioluminescence process of Ca-regulated photoprotein The Chemistry and chemical technology in XXI century, Tomsk, Russia, 2007, pp. 251-252.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. /Chem. Rev. American Chemical Society, 2005. V. 105, № 8
2. Marenich A. V, Cramer C.J., Truhlar D.G. / J. Phys. Chem. B, 2009. Vol. 113, № 18
3. Cossi M., Barone V. / J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, № 10.
4. Schmidt M.W. et al. / J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14, № 11.
5. Barca G.M.J. et al. / J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, № 15.
6. Kresse G., Furthmüller J. / Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1996. Vol. 54, № 16.
7. Dovesi R. et al. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8.
8. Dovesi R. et al. / J. Chem. Phys., 2020. Vol. 152, № 20.
9. Wang Z. et al. / Chem. Sci. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 5, № 8.
10. Berman H.M. et al. T/ Nucleic Acids Res. 2000. Vol. 28, № 1.
11. Kondo H. et al. / Tetrahedron Lett. Pergamon, 2005. Vol. 46, № 45.
12. Goto T., Inoue S., Sugiura S. / Tetrahedron Lett. 1968. Vol. 9, № 36.
13. Shimomura O., Teranishi K. / Luminescence. 2000. V. 15.
14. Liu Z.-J. et al. / Protein Sci. Wiley, 2000. Vol. 9, № 11.
15. Spiridonova V.A. et al. / FEBS Lett. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 589, № 16
16. Angelakeris M. / Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. 2017. Vol. 1861, № 6.
17. Gobbo O.L. et al. / Theranostics. Ivyspring International Publisher, 2015. Vol. 5, № 11.
18. Mosayebi J., Kiyasatfar M., Laurent S. Synthesis, / Adv. Healthc. Mater. 2017. Vol. 6, № 23.
19. Nishimoto Y., Fedorov D.G. / PCCP. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 32.
20. Fedorov D.G. / J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society, 2019. Vol. 15, № 10
21. Fedorov D.G., Kitaura K. / J. Comput. Chem. Wiley Online Library, 2007. Vol. 28, № 1.
22. Ingason A.S., Dahlqvist M., Rosen J. / J. Phys. Condens. Matter. 2016. V. 28, № 43.
23. Nowotny V.H. / Prog. Solid State Chem. 1971. Vol. 5.
24. Ingason A.S. et al. / Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2013. Vol. 110, № 19
25. Lin S. et al. / J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2013. Vol. 113, № 5.

Отпечатано в типографии Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Тираж 70 экз. Заказ № 11. Объём 2 усл. печ. л. Формат 60x84/16.
Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок 50, стр. 38