



ФИЗИКА

УДК 535.375

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Т.Г. Бурова, Г.Н. Тен*

Саратовский государственный университет,
кафедра физики и методики информационных технологий
* кафедра прикладной оптики и спектроскопии
E-mail: burova2004@inbox.ru

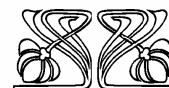
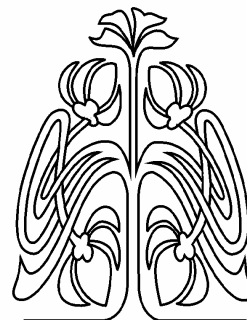
Изложены элементы теории и квантово-механического метода расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул и обсуждены результаты их применения для описания спектров резонансного комбинационного рассеяния молекул аденина, пурина, гуанина, урацила, тимина и цитозина.

Study of Nucleic Acid Bases by Methods of Resonance Raman Spectroscopy

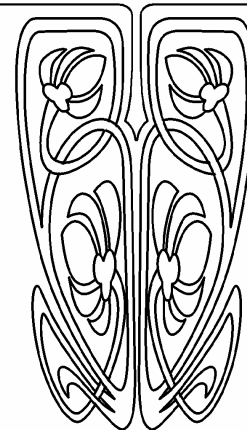
T.G. Burova, G.N. Ten

The main aspects of theory and quantum-mechanical method of calculation of the intensity distribution in resonance Raman spectra of polyatomic molecules are presented. The results obtained by this method for resonance Raman spectra of adenine, purene, guanine, uracil, thymine and cytosine are discussed.

Важным источником информации о строении молекул и различных аспектах взаимодействия света с веществом являются спектры резонансного комбинационного рассеяния (РКР). Развитие современной лазерной техники способствовало расширению возможностей экспериментальных исследований спектров РКР сложных молекул в различных фазовых состояниях, что, в свою очередь, повлекло за собой дальнейшее развитие теории и методов расчета спектров РКР. Интерес к спектрам резонансного характера объясняется тем, что такие спектры чрезвычайно чувствительны к значению частоты возбуждающего излучения и к величине «расстройки» частот возбуждающего излучения и 0-0-перехода. Это позволяет по положению спектральной полосы делать выводы об электронной структуре молекулы, причем зачастую подобную информацию несет сам факт наличия или отсутствия спектра при заданной частоте возбуждающего излучения. Значения энергий электронных состояний, свойства возбужденных электронных состояний, особенности электронно-колебательного взаимодействия и другие характеристики находят отражение в спектрах РКР, что делает целесообразным их использование для изучения структуры многоатомных молекул, таутомерного состава, конформационных свойств. В данном обзоре изложены элементы теории и квантово-механического метода расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул и обсуждены результаты их применения для



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





описания спектров резонансного комбинационного рассеяния молекул аденина, пурина, гуанина, урацила, тимина и цитозина.

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ И МЕТОД РАСЧЁТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР

Современное спектральное исследование, имеющее своей целью получение информации о свойствах многоатомной молекулы, включает в себя теоретическую интерпретацию спектра и полный расчет спектрального распределения интенсивности. Именно такой расчет позволяет установить связь между предполагаемой моделью изучаемой молекулы и ее спектром. Для описания распределения интенсивностей в спектрах РКР сложных молекул используем метод прямого квантово-механического расчета спектров на основе адиабатической модели в приближении Герцберга–Теллера [1–2], позволяющий объяснить или предсказать основные закономерности распределения интенсивности в названных спектрах и обосновать проявление в них линий, соответствующих возбуждению колебаний различных типов. Основная идея метода состоит в едином подходе к описанию спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения. Как известно [3], интенсивности линий спектров РКР пропорциональны сумме квадратов компонент тензора рассеяния, определяемых фор-

мулой Крамерса–Гайзенберга [4–5]. В случае резонансного комбинационного рассеяния достаточно ограничиться одним слагаемым этой формулы, содержащим в знаменателе разность частот 0-0-перехода и возбуждающего излучения. Интенсивность линии в спектре РКР при этом будет зависеть от матричных элементов дипольных моментов переходов между колебательными подуровнями различных электронных состояний. В работе [1] было предложено распространить на описание спектров РКР методику расчета матричных элементов переходного дипольного момента в приближении Герцберга–Теллера, обычно используемую для расчетов распределения интенсивностей в электронно-колебательных спектрах поглощения. Таким образом, создается возможность описания спектров РКР и электронно-колебательных спектров поглощения с единых позиций на основе одного набора параметров, что отвечает сходной физической природе спектров. Использование представления переходного дипольного момента в приближении Герцберга–Теллера означает, что применительно к стоксовой линии РКР, соответствующей возбуждению колебательного уровня с набором квантовых чисел ν с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния, компоненты тензора рассеяния можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 R_{\sigma\rho} = \frac{1}{h} \sum_e \left\{ \langle g | p_\sigma | e \rangle \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \right. \\
 + \langle g | p_\sigma | e \rangle \sum_{m \neq e} \frac{\langle m | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_m} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | m \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | Q_\lambda | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \\
 + \langle e | p_\rho | g \rangle \sum_{n \neq e} \frac{\langle n | p_\sigma | g \rangle}{E_e - E_n} \sum_\lambda \langle e | A_\lambda | n \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | Q_\lambda | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} + \\
 \left. + \sum_{m, n \neq e} \frac{\langle g | p_\sigma | m \rangle \langle n | p_\rho | g \rangle}{(E_e - E_m)(E_e - E_n)} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle e | A_\lambda | m \rangle \langle n | A_{\lambda'} | e \rangle \sum_{\nu^{(e)}} \frac{\langle \nu | Q_\lambda | \nu^{(e)} \rangle \langle \nu^{(e)} | Q_{\lambda'} | 0 \rangle}{\Delta\omega + \sum_k \nu_k^{(e)} \omega_k^{(e)}} \right\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$



где $\langle e|$ и E_e – волновая функция и энергия e -го электронного состояния соответственно, ν и $\nu^{(e)}$ – колебательные квантовые числа в основном и возбужденном электронных состояниях, $\Delta\nu$ – разность частоты 0-0-перехода в «резонансное» электронное состояние и частоты возбуждающего излучения, p_s – компонента дипольного момента, $\omega_k^{(e)}$ – частота колебания номера k в e -м электронном состоянии, $\langle e|A_k|m\rangle$ – матричный элемент оператора электронно-колебательного взаимодействия, рассчитываемый согласно [6–7], Q_k – нормальная координата номера k .

Первый член в выражении (1) представляет собой значение компоненты тензора рассеяния в кондоновском приближении, а остальные являются поправками за счет эффекта Герцберга–Теллера. Отметим, что в выражении (1) для краткости опущены слабые, связанные с электронно-колебательным смешиванием основного и возбужденных электронных состояний (ВЭС). Влияние эффекта Герцберга–Теллера на распределение интенсивностей в спектрах РКР, как следует из опыта расчетов, достаточно велико. В случае несимметричных молекул учет этого эффекта позволяет существенно скорректировать значения относительных интенсивностей линий по сравнению с результатами расчета в приближении Франка–Кондона и приблизить их к экспериментальным данным.

Важным вопросом, возникающим при описании спектров РКР, является вопрос о методе расчета сумм по колебательным квантовым числам возбужденных электронных состояний (матричных элементов функции Грина многомерного осциллятора), входящих в выражение (1). В работах [8–9] были получены замкнутые выражения для матричных элементов функции Грина с помощью методов производящей функции и функции Грина. Полученные этими методами выражения не противоречат друг другу, отличаются лишь формой представления результата и в предельном случае одномерной задачи совпадают с ранее полученными в пренебрежении эффектом Душинского [10].

Предложенный в [8–9] метод расчета матричных элементов функции Грина мно-

гомерного осциллятора с учетом эффекта Душинского и частотного эффекта исключает прямое суммирование по колебательным квантовым числам возбужденных электронных состояний и позволяет получить удобные для алгоритмизации соотношения, представляющие названные матричные элементы как функции частот колебаний и параметров преобразования Душинского.

Другим важным вопросом, возникающим при непосредственном использовании выражения (1) для анализа распределения интенсивности в спектрах РКР, является учет вклада в тензор рассеяния близлежащих электронных состояний (суммирование по e в выражении (1)). На основании опыта подобных расчетов (см. [1–2], [11–13]) можно сделать вывод, что при резонансе частоты возбуждающего излучения с частотой разрешенного по симметрии перехода влияние соседних к «резонансному» электронных состояний, электродипольный переход в которые также разрешен, весьма существенно, особенно при анализе спектров РКР низкосимметричных молекул или высокосимметричных молекул с близко расположенными уровнями энергии. Необходимо отметить, однако, что влияние того или иного ВЭС на характер распределения интенсивности в спектре РКР определяется не только его близостью к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как характер электронно-колебательного взаимодействия и значение силы осциллятора соответствующего перехода. Учет вклада различных электронных состояний в величину компонент тензора рассеяния, в свою очередь, предполагает знание геометрических параметров молекулы и результатов решения прямой колебательной задачи, а также данных электронной структуры. Для получения этих характеристик допустимо использование как традиционных методов и известных программных комплексов [9, 14], так и новых полуэмпирических и квантово-механических методов.

В последующих разделах изложенный метод расчета интенсивностей линий спектров РКР многоатомных молекул был применен к анализу спектров простейших оснований нуклеиновых кислот.



2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР МОЛЕКУЛ АДЕНИНА, ПУРИНА И ГУАНИНА

2.1. Спектры РКР аденина

Спектральные исследования молекул ДНК и РНК связаны с изучением входящих в них пуриновых и пиримидиновых оснований, что объясняет устойчивый интерес к спектральным исследованиям молекул аденина, пурина и гуанина. Молекула аденина стала первой из ряда названных молекул, к расчету спектров РКР которой был применен квантово-механический метод [13].

Несмотря на постоянный интерес к спектрам аденина, до недавнего времени сохранялась неоднозначность в интерпретации колебательного и электронно-колебательного спектров поглощения, а теоретического анализа спектров РКР, подкрепленного расчетом распределения интенсивностей в спектре и объяснением соответствующих закономерностей, проведено не было. Решение ряда вопросов, связанных с интерпретацией колебательного спектра поглощения аденина, изложено в работе [15] после проведения расчета нормальных колебаний аденина и его дейтерозамещенных в основном электронном состоянии. В работе [16] выполнен расчет колебательной структуры спектров поглощения первых двух π - π^* -переходов молекулы аденина как в приближении Франка-Кондона, так и в приближении Герцберга-Теллера. Подробно изучено изменение геометрии молекулы при электронном возбуждении, рассчитаны силы осцилляторов переходов и коэффициенты электронно-колебательного взаимодействия, проанализированы результаты расчетов электронной структуры молекулы аденина различными вариантами метода CNDO/S. В результате удалось объяснить ряд особенностей электронно-колебательного спектра поглощения аденина и устранить противоречия, ранее обсуждавшиеся в литературе. Что же касается спектров резонансного комбинационного рассеяния молекулы аденина, то единичные попытки его теоретического описания [17–18] нельзя считать удовлетворительными из-за серьезных расхождений с многочисленными экспериментальными данными [17–24]. Причину такого несоответствия

теоретических оценок и результатов эксперимента авторы [18] видят в использованных при проведении расчета приближениях, в частности в пренебрежении вибранным взаимодействием. Такая ситуация делает актуальным проведение прямого квантово-механического расчета распределения интенсивности в спектре РКР аденина.

Для теоретического анализа спектров РКР аденина используем изложенный выше метод прямого расчета на основе адиабатической модели в приближении Герцберга-Теллера.

При описании спектров РКР молекул, обладающих симметрией, эффект Герцберга-Теллера может приводить к появлению запрещенных линий подобно тому, как это происходит в электронных спектрах поглощения и люминесценции, а в случае резонанса частоты возбуждающего излучения с частотой запрещенного по симметрии перехода – определять возникновение спектра. При анализе спектров РКР молекул, не обладающих симметрией, замечания о важности электронно-колебательного взаимодействия для объяснения наличия тех или иных линий из соображений симметрии теряют актуальность, однако и в этом случае электронно-колебательное взаимодействие может быть достаточно сильным и его необходимо учитывать при расчетах распределения интенсивности. Подобная ситуация имеет место при анализе спектров РКР аденина (группа симметрии C_{2v}). Вывод о существенном электронно-колебательном взаимодействии сделан в [16] при анализе распределения интенсивности в электронно-колебательном спектре поглощения аденина (рассматривались I и II π - π^* -переходы).

Для решения вопроса об учете вклада соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний в значения компонент тензора рассеяния рассмотрим особенности электронной структуры аденина. В молекуле аденина имеются три возбужденных электронных состояния в области 200–300 нм, которые соответствуют полосам поглощения при 270, 260 и 210 нм (π - π^* -переходы). В указанной области имеется также два π - π^* -перехода, однако соответст-



вующие им силы осцилляторов на три порядка меньше, чем силы осцилляторов для π - π^* -переходов. Кроме того, положение первого n - π^* -перехода (вблизи 305 нм) очень чувствительно к тому, какая таутомерная форма рассматривается, и для таутомерной формы N_9H , преобладающей в аденине в газовой фазе, такой переход предшествует первому π - π^* -переходу. Такое расположение

Учитывая особенности электронной структуры аденина, в частности, близость энергий ВЭС, при расчетах спектров РКР, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 260 и 210 нм, учитывалось различное число соседних к «резонансному» электронных состояний. В случае резонанса со II ВЭС расчеты относительных интенсивностей проводились с учетом вклада в тензор рассеяния как только «резонансного» состояния, так и отдельно I и III ВЭС и всех названных ВЭС

одновременно. Расчет, проведенный с учетом вклада лишь «резонансного» электронного состояния, позволил в целом удовлетворительно описать распределение интенсивности в спектре, однако, интенсивность высокочастотных колебаний получилась несколько заниженной. Учет вклада I ВЭС не внес существенной корректировки в вид спектра, а учет III ВЭС заметно улучшил

уровня наряду с малой интенсивностью переходов позволяет не учитывать соответствующие состояния при расчетах спектров РКР аденина. Для краткости будем в дальнейшем обозначать возбужденные состояния, соответствующие полосам поглощения при 270 нм, 260 и 210 нм (π - π^* -переходы), I, II и III ВЭС.

соответствие результатов расчета экспериментальным данным. Для учета вклада III ВЭС было необходимо провести расчет частот колебаний в этом состоянии, изменений длин связей и параметров Душинского. При этом использовались корреляции между длинами, силовыми постоянными и порядками связей [25], а значения частот колебаний в III ВЭС получены решением прямой задачи с помощью комплекса программ [14]. Геометрические параметры молекулы заметно изменяются при переходе в ВЭС, причем если во II ВЭС наиболее сильное изменение было характерно для связей C_4C_5 , C_5C_6 и C_2N_3 , то в III ВЭС наиболее сильно изменяются длины связей N_7C_8 , N_1C_6 , C_5C_6 . Значения относительных интенсивностей линий отражены в табл. 1, 2, частоты колебаний в III ВЭС включены в табл. 2.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР аденина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 260 нм

Номер колебания	Частота ν , cm^{-1}	Относительная интенсивность		
		расчет 1	расчет 2	эксперимент [19]
1	1675	0.05	0.07	0.10
2	1612	0.09	0.13	0.17
3	1597	0.15	0.21	0.23
4	1510	0.11	0.17	0.23
5	1482	0.24	0.36	0.42
6	1462	0.06	0.12	0.23
7	1418	0.05	0.08	0.11
8	1370	0.09	0.13	0.19
9	1331	1.00	1.00	1.00
10	1307	0.17	0.21	0.34
11	1248	0.07	0.10	0.15
12	1235	0.09	0.10	0.10
13	1164	0.05	0.07	0.09
14	1126	0.05	0.05	0.05



15	1023	0.06	0.05	0.09
----	------	------	------	------

Окончание табл. 1

Номер колебания	Частота ν , см^{-1}	Относительная интенсивность		
		расчет 1	расчет 2	эксперимент [19]
16	940	0.03	0.05	0.06
17	898	0	0	0
18	722	0.09	0.10	0.10
19	620	0.06	0.07	0.09
20	558	0	0	0
21	535	0.05	0.06	0.09
22	330	0	0	0

Примечание. Расчет 1 – без учета соседних электронных состояний; расчет 2 – с учетом соседних электронных состояний.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР аденина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 210 нм

Номер колебания	Частота основного состояния, см^{-1}	Частота III ВЭС, см^{-1}	Относительная интенсивность			
			расчет	эксперимент [19]	эксперимент [22]	эксперимент [23]
1	1675	1676	0.09	0.16	0.08	0
2	1612	1575	0.10	0	0.07	0
3	1597	1548	1.00	1.00	1.00	1.00
4	1510	1478	0.08	0.10	0.12	0
5	1482	1462	0.17	0.16	0.23	0.20
6	1462	1426	0.08	0	0	0
7	1418	1418	0.15	0.23	0.23	0.30
8	1370	1357	0.16	0.24	0.40	0.50
9	1331	1282	0.46	0.37	0.60	0.80
10	1307	1325	0.27	0.53	0	0
11	1248	1238	0.11	0.12	0.25	0
12	1235	1198	0.12	0.20	0.22	0
13	1164	1156	0.07	0.07	0.12	0
14	1126	1083	0	0	0.05	0
15	1023	986	0.06	0.13	0.11	0
16	940	935	0.05	0.06	0.09	0
17	898	860	0.03	0.04	0.15	0
18	722	687	0.13	0.30	0.41	0
19	620	607	0.03	0	0.05	0
20	558	545	0.05	0	0.09	0
21	535	512	0.05	0	0.07	0
22	330	325	0	0	0	0

Как отмечалось выше, влияние того или иного ВЭС на характер распределения интенсивности в спектре РКР определяется не только его близостью к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как характер электронно-колебательного взаимодействия и значение силы осциллятора соответ-

ствующего перехода. В рассматриваемом случае III ВЭС хотя и удалено по энергии от «резонансного» примерно на 1.2 эВ, что намного больше, чем удаление I ВЭС, но соответствующая III переходу сила осциллятора значительно превосходит таковую для I ВЭС [16]. Одновременным влиянием этих факто-



ров вместе с достаточно сильным электронно-колебательным взаимодействием и объясняется столь заметный вклад III ВЭС в величину элементов тензора рассеяния и изменение распределения интенсивности в спектре за счет учета его вклада.

Сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что и в случае резонанса с III ВЭС вклад именно этого состояния в тензор рассеяния будет определяющим. Проведенные расчеты подтвердили, что учет вклада соседних ВЭС не меняет характера распределения интенсивности, а лишь корректирует значения относительных интенсивностей линий спектра.

Результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектров РКР аденина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 260 и 210 нм, приведены в табл. 1, 2. Среди линий, соответствующих возбуждению одноквантовых колебаний, в табл. 1, 2 приведены 22 из 27 линий, соответствующих плоским колебаниям, частоты которых лежат в области 300–1700 см^{-1} . Подобное ограничение использовалось и в работе [16] при исследовании электронно-колебательных спектров поглощения и связано как с меньшей надежностью описания колебаний типа СН и NH, так и с тем, что экспериментальные данные по спектрам РКР охватывают в лучшем случае указанную область, а в большинстве – лишь интервал 1300–1700 см^{-1} .

Расчитаны также относительные интенсивности линий, соответствующих возбуждению низкочастотных составных колебаний и обертонов, однако их значения составляют менее 0.05 и в таблицы не включены.

Наибольшую интенсивность в названных спектрах РКР имеют линии с частотами 1331, 1482 и 1597 см^{-1} , соответствующие возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 , ν_3 соответственно, причем в случае резонанса со II ВЭС максимальной является интенсивность линии 1331 см^{-1} , а при резонансе с III ВЭС интенсивность линии 1597 см^{-1} . Такое перераспределение интенсивности можно объяснить тем, что изменение длины связи C_4C_5 , сопоставляемое с колебанием ν_3 , в III ВЭС на порядок больше, чем изменение длины связи C_6N_{10} , сопоставляемое с колебанием ν_9 ; однако во II ВЭС эти изменения сопоставимы

(одного порядка). Поскольку при рассмотрении резонанса с III ВЭС именно вклад этого состояния является наибольшим, интенсивность данного колебания выходит на первый план. При резонансе со II ВЭС влияние третьего электронного состояния не перекрывает вклада «резонансного» состояния. Это приводит к тому, что интенсивность линии ν_9 значительно больше интенсивности линии ν_3 . Хочется отметить, однако, что подобное соответствие изменения длины связи и интенсивности линии спектра РКР не всегда является однозначным, особенно при сложном характере взаимодействий в молекуле, что отмечалось и в случае аденина.

Матрица форм колебаний молекулы аденина содержит множество близких по значению элементов, в результате чего в интенсивность большинства линий вносят почти одинаковый вклад сразу несколько колебаний. Это приводит к тому, что линии, соответствующие возбуждению колебаний, с каждым из которых связывается изменение длины связи одного порядка, могут существенно отличаться по интенсивности, причем линия, соответствующая колебанию, связанному с большим изменением длины связи, не обязательно имеет большую интенсивность. Подобная картина наблюдается как в спектрах РКР, так и в электронно-колебательных спектрах поглощения аденина. Таким образом, сопоставление изменения длины связи и интенсивности соответствующей линии спектра следует считать оправданным лишь при существенных различиях изменений длин связей (на порядок) и при одновременном учете вклада в интенсивность линии РКР других возбужденных электронных состояний.

Сравним результаты проведенных расчетов с данными экспериментальных исследований (рис.1). Спектр РКР, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны около 266 нм и соответствующий резонансу со вторым возбужденным состоянием, наиболее полно описан в работах [17, 19–24]. В [17] получен спектр РКР аденозин-5-монофосфор исследовалась область 1300–1700 см^{-1} . В качестве наиболее интенсивных отмечены линии 1331, 1482 и 1597 см^{-1} , соответствующие

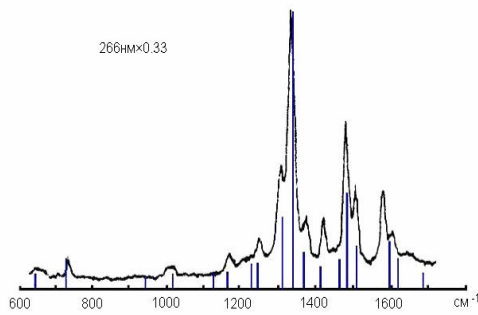


Рис. 1. Рассчитанный и экспериментальный [19] спектры РКР аденина, возбуждаемые лазерным излучением с длиной волны 266 нм

возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 и ν_3 аденинового ядра. Спектры АМР в водном растворе исследовались также в [22–23], причем в качестве наиболее интенсивных отмечены линии, соответствующие возбуждению тех же колебаний. Отношение интенсивностей согласно [17] и [23] можно приближенно оценить как 10:5:3, чуть выше оценена интенсивность линии ν_5 в работе [22]. Спектр аденозин-3-фосфорной кислоты (АТФ) в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм исследован в [21]. Хотя общая картина распределения интенсивности в спектре соответствует рассмотренной в названных выше работах, в [21] отмечается заметное увеличение интенсивности линии, соответствующей колебанию ν_5 . В [20] приведен спектр аденина в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 257$ см⁻¹, однако колебательная структура спектра подробно не рассмотрена; общий же характер распределения интенсивности соответствует отмеченному в других работах, а отношение интенсивности линий, соответствующих возбуждению колебаний ν_9 , ν_5 , ν_3 , совпадает с данными, приведенными в [22], и близко к данным, приведенным в [17, 23]. В [24] получены спектры 9-этиладенина и 2,3,5-0-ацетиладенозина в водном растворе, а также в метаноле, 1,4-диоксане, хлороформе. При сохранении общего характера распределения интенсивности следует отметить существенное различие интенсивности линии, соответствующей возбуждению колебания ν_5 . Для водных растворов 9-этиладенина и 2,3,5-0-ацетиладенозина интенсивность линии, соответствующей возбуждению колебания ν_5 , от-

личается почти в 2 раза, что можно объяснить заметным влиянием окружения на адениновое ядро. Наиболее полно колебательная структура спектра представлена в работе [19], где рассматривался спектр РКР аденозина в водном растворе при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм. Результаты этой работы не противоречат ранее упомянутым исследованиям по характеру и основным закономерностям распределения интенсивности в спектре и охватывают более широкую частотную область (300–1700 см⁻¹), чем в работах [17, 20–24]. Поэтому именно данные, приведенные в [19], использованы для сравнения с результатами проведенного расчета спектра РКР аденина (резонанс со II ВЭС).

Спектр РКР, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны около 210 нм, исследовался в [19, 22–23]. В [19] и [23] получены спектры РКР АМР в водном растворе, причем в [19] использовалось излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм и исследовалась область 300–1700 см⁻¹, а в [23] – излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 209$ нм и область 1300–1700 см⁻¹. В [22] получен спектр РКР аденозина в водном растворе при $\lambda_{\text{возб}} = 213$ нм для области 700–1700 см⁻¹. Во всех работах в качестве наиболее интенсивной отмечена линия, соответствующая возбуждению колебания ν_3 (1597 см⁻¹). Следующими по интенсивности идут три линии в области 1300–1370 см⁻¹. Среди них присутствует и соответствующая колебанию ν_9 , однако лишь в работе [19] ее интенсивность оценена как наибольшая в указанной группе. Далее по мере убывания интенсивности, согласно [19, 22], следует линия, проявляющаяся на частоте 722 см⁻¹, которую можно уверенно отнести к колебанию ν_{18} , и линия, соответствующая возбуждению колебания ν_5 . Поскольку экспериментальные оценки интенсивностей не являются однозначными, в табл.2 приведены данные всех упомянутых работ вместе с результатами расчета. Соответствие полученных значений экспериментальным можно считать удовлетворительным. Отметим, что экспериментальные данные относятся к замещенным аденина и родственным соединениям, которые исследовались в различных растворах с использованием возбуждающего излу-



чения разных длин волн, что, наряду с более тонкими особенностями постановки экспериментов, делает различия экспериментальных данных, приводимых в [19–24], вполне объяснимыми.

2.2. Спектры РКР пурина

При квантово-механическом анализе спектров РКР пурина интерес представляет не только объяснение основных закономерностей распределения интенсивностей в спектрах, но и получение выводов о предпочтительном таутомерном составе вещества в определенных условиях. Для решения этой задачи применительно к молекуле пурина, одному из простейших оснований нуклеиновых кислот, метод расчета [1] применялся для анализа распределения интенсивностей в спектрах РКР пурина- N_7 и пурина- N_9 , возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 257 нм. На основе сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по спектру РКР водного раствора пурина возникла принципиальная возможность решить вопрос о том, какая таутомерная форма (или обе формы) пурина присутствуют в полярных растворах.

Результаты расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР пурина- N_7 и пурина- N_9 приведены в табл.3 вместе с данными экспериментальных исследований [26] для водного раствора пурина. Следует отметить, что интерпретация некоторых линий спектра в нашем расчете отличается от таковой в [26]. В первую очередь это касается линии с частотой 1604 см^{-1} в спектре пурина- N_7 (1610 см^{-1} в спектре пурина- N_9 ; 1597 см^{-1} в [26]). В [26] эта линия интерпретирована как соответствующая возбуждению одного кванта колебания ν_6 , между тем наши расчеты показывают, что на частоте около 1600 см^{-1} проявляется именно обертоном $2\nu_{20}$. Подтверждением могут служить данные по сдвигам нормальных координат в первом возбужденном электронном состоянии, свидетельствующие о том, что для колебания ν_6 значение сдвига мало. И предварительная оценка значения интенсивности в приближении Франка–Кондона явно показывает, что интенсивность линии ν_6 не может быть столь высока.

Для колебания же ν_{20} , наоборот, значение сдвига велико, следовательно, интенсивности самой линии ν_{20} и обертона $2\nu_{20}$ могут быть значительными. Отметим, что упомянутые значения сдвигов нормальных координат использовались ранее при расчете распределения интенсивности в электронно-колебательном спектре поглощения. При этом результаты расчетов удовлетворительно согласовывались с данными экспериментальных исследований, что подтверждает надежность данных значений сдвигов нормальных координат.

Обратимся к спектру РКР пурина- N_7 . Можно отметить, что линии спектра в области частот ниже 1100 см^{-1} и выше 1400 см^{-1} удовлетворительно воспроизведены настоящим расчетом. Однако ряд линий в области $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ отражен не вполне адекватно. Одной из причин может являться то, что экспериментальные данные приведены для водного раствора пурина, в котором может присутствовать таутомерная форма пурина- N_9 , а не таутомерная форма пурина- N_7 , или оба таутомера одновременно. В настоящее время вопрос о проявлении различных таутомеров пурина в полярных и неполярных растворах и поликристаллическом состоянии остается открытым. Высказываемые в литературе предположения, подробно обсужденные выше, носят зачастую противоречивый характер. Поэтому в данной работе наряду с расчетом спектра РКР пурина- N_7 были проведены расчет спектра пурина- N_9 и сравнение результатов обоих расчетов с экспериментальными данными. Полученные значения относительных интенсивностей линий в спектре РКР пурина- N_9 вместе с данными экспериментальных исследований [26] приведены в табл.3. В области частот $1100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ при этом все спектральные линии воспроизведены проведенным расчетом удовлетворительно, вполне удовлетворительным можно считать и воспроизведение спектра в целом. Однако и в этом случае можно отметить несколько линий, интенсивность которых не соответствует экспериментальным оценкам.



Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР таутомеров пурина, возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 257 нм

Интерпретация	ν , см^{-1} (относительная интенсивность, расчет)		ν , см^{-1} (относительная интенсивность, эксперимент [26])
	Пурина- N_7	Пурина- N_9	
$2\nu_{20}$	1604 (0.43)	1610 (0.65)	1597 (0.50)
$\nu_{20} + \nu_{21}$	–	1467 (0.29)	1470 (0.4)
ν_7	–	1500 (0.10)	–
$\nu_{19} + \nu_{22}$	–	1457 (0.30)	–
ν_8	1445 (0.19)	1414 (0.17)	–
ν_9	1401 (0.29)	–	1408 (0.4)
ν_{10}	–	1355 (0.15)	–
$\nu_{20} + \nu_{22}$	–	1358 (0.20)	–
ν_{11}	–	1339 (0.34)	1301 (0.4)
ν_{12}	1273 (0.10)	1262 (0.24)	1236 (0.5)
ν_{14}	1150 (0.14)	1138 (0.19)	–
ν_{15}	–	1104 (0.41)	1109 (0.4)
ν_{16}	1076 (0.39)	1088 (0.43)	–
ν_{17}	1047 (0.47)	–	–
ν_{18}	957 (0.25)	961 (0.19)	943 (0.1)
ν_{19}	909 (0.31)	904 (0.47)	–
ν_{20}	802 (1.00)	805 (1.00)	798 (1.0)
ν_{21}	662 (0.04)	662 (0.22)	658 (0.1)
ν_{22}	564 (0.05)	553 (0.25)	578 (0.1)

К таким линиям можно отнести линию, соответствующую возбуждению колебания ν_{19} (904 см^{-1}), рассчитанное значение относительной интенсивности которой явно завышено по сравнению с экспериментальными данными, а также линию ν_9 (1407 см^{-1}), рассчитанное значение относительной интенсивности которой для пурина- N_9 равна нулю, в то время как экспериментально ее интенсивность оценена как 0.4. Интересно, что для пурина- N_7 относительная интенсивность этой линии согласно расчету составляет 0.29. Таким образом, рассчитанные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР каждой таутомерной формы пурина имеют отдельные расхождения с результатами эксперимента.

Предположим теперь, что в водном растворе пурина присутствуют обе таутомерные формы одновременно. Нетрудно видеть, что именно в этом случае удастся достичь наилучшего соответствия результатов расчета с

экспериментальными данными, теоретически обосновать и интерпретировать все наблюдаемые линии спектра. Отметим, что авторами [26] было высказано предположение о равновероятном содержании обеих таутомерных форм пурина в его полярных растворах и о преобладании таутомерной формы пурина- N_7 в поликристалле. Такой же вывод был сделан на основе результатов расчетов ИК-спектров. Таким образом, результаты проведенного расчета могут рассматриваться как одно из возможных обоснований присутствия двух таутомерных форм пурина в полярных растворах.

2.3. Спектры РКР гуанина

Изучение спектров РКР молекул ряда аденина (аденин, пурина и гуанин) завершим расчетом распределения интенсивностей в спектрах РКР гуанина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм, являющимся резонансным с



первыми четырьмя π - π^* -переходами. Энергии первых пяти длинноволновых переходов составляют 4.4 эВ (282 нм), 4.9 эВ (253 нм), 5.4 эВ (231 нм), 6.2 эВ (201 нм) и 6.6 эВ (187 нм) [27]. Приведенные данные показывают, что возбужденные электронные состояния отстоят друг от друга менее чем на 1 эВ, следовательно, вклад в тензор рассеяния соседних к «резонансному» электронных состояний ожидается весьма существенным, ведь разность энергий возбуждающего излучения и 0-0-перехода согласно формуле Крамерса–Гейзенберга является одним из главных факторов, определяющих вклад ВЭС в величину компонент тензора рассеяния. Рассчитанные по методу [7] матричные элементы оператора электронно-колебательного взаимодействия имеют одинаковый порядок величины для всех упомянутых электронных состояний. Что же касается сил осцилляторов, то для всех переходов, кроме третьего, они имеют один порядок величины, причем для первого, второго и четвертого ВЭС их значения различаются лишь вторым знаком после запятой, а для третьего ВЭС сила осциллятора на порядок меньше остальных.

Учитывая сказанное выше, определим целесообразность учета вклада различных ВЭС в величину компонент тензора рассеяния. В случае возбуждения спектра РКР гуанина излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм энергия возбуждающего излучения оказывается в энергетическом промежутке между первым и вторым ВЭС. Это означает, что вклад второго ВЭС в значения компонент тензора рассеяния ожидается сопоставимым с вкладом «резонансного» электронного состояния, а вклады третьего–пятого ВЭС будут носить лишь корректирующий характер. Похожая ситуация имеет место при анализе спектра, возбуждаемого $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм, когда энергия возбуждающего излучения попадает в интервал между вторым и третьим ВЭС. В этом случае вклад третьего ВЭС может оказаться значительным, несмотря на малую величину силы осциллятора из-за близости энергии возбуждающего излучения энергии 0-0-перехода, во всяком случае изначально отбрасывать вклад третьего ВЭС в величину компонент тензора рассеяния нецелесообразно.

Важную роль соседних к «резонансному» ВЭС следует ожидать и при анализе спектра РКР, возбуждаемого излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм. Наименьшее влияние соседних ВЭС на распределение интенсивности ожидается в случае резонанса с четвертым ВЭС ($\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм), так как в этом случае разность частот возбуждающего излучения и 0-0-перехода минимальна, а сила осциллятора максимальна. Для проверки правильности приведенных оценок расчеты относительных интенсивностей линий в спектрах РКР гуанина были проведены с учетом различного числа ВЭС в различных приближениях вибронной теории. Для сравнения были проведены расчеты в приближении Франка–Кондона, в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада только «резонансного» электронного состояния и в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» электронных состояний. Необходимые данные о колебательных характеристиках молекулы были получены в валентно-оптическом приближении с помощью комплекса программ [14] и подробно обсуждены в [28]. Результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра для резонанса с первым ВЭС приведены в табл. 4 вместе с данными экспериментальных исследований (линии пренебрежимо малой интенсивности в таблицу не включались).

Наиболее полные результаты экспериментальных исследований спектров РКР гуанина содержатся в работах [29, 22]. В [29] исследованы спектры РКР водного раствора дeoксигуанин-5-монофосфата (dGMP), возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм для области колебаний 600 – 1700 cm^{-1} . В [22] получены спектры РКР водных растворов 9-этилгуанина и гуанозина при возбуждении излучением с длинами волн 266 и 218 нм для той же области частот. Результаты работ [29] и [22] не противоречат друг другу; для сравнения с результатами расчетов были выбраны данные [29], так как они позволяют описать все четыре спектра, для которых проводился расчет.



Таблица 4

Расчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР гуанина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 266 нм

Частота, см ⁻¹	Относительная интенсивность			
	расчет 1	расчет 2	расчет 3	эксперимент [29]
1709, ν_1	0.19	0.11	0.10	0.1
1688, ν_2	0	0.05	0.08	
1632, ν_3	0.20	0.19	0.16	0.2
1576, ν_4	0.11	0.18	0.27	0.5
1541, ν_5	0	0.05	0.07	0.1
1484, ν_6	1.00	1.00	1.00	1.0
1438, ν_8	0.08	0.07	0.04	0.1
1359, ν_{10}	0.38	0.32	0.29	0.3
1354, $2\nu_{20}$	0.81	0.45	0.12	–
1270, ν_{11}	0.22	0.19	0.13	0.1
1219, ν_{12}	0.04	0.05	0.06	0.1
1172, ν_{13}	0.03	0.05	0.06	0.1
1097, ν_{15}	0.05	0.06	0.07	0.1
1052, ν_{16}	0.08	0.07	0.06	0.1
820, ν_{18}	0.28	0.21	0.12	0.1
677, ν_{20}	1.0	0.71	0.32	0.1

Примечание. Расчет 1 – в кондоновском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.

Полученные данные свидетельствуют о том, что эффект Герцберга–Теллера оказывает заметное влияние на распределение интенсивности в спектре и пренебрежение этим эффектом в случае такой молекулы, как гуанин, ведет к искажению картины распределения интенсивности в спектре. Не менее важным оказывается и роль соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний, пренебрежение вкладом которых также не позволяет удовлетворительно описать спектр. Таким образом, при анализе спектров РКР гуанина, как и в случае других молекул ряда аденина, необходимо использовать приближение Герцберга–Теллера с учетом вклада различных ВЭС.

В табл.5 приведены результаты расчетов спектров РКР для резонанса со вторым – четвертым ВЭС вместе с экспериментальными данными [29] для водного раствора dGMP. Отметим также, что при расчетах рассматри-

валась кетонная форма гуанин-9Н, как наиболее близкая к структуре dGMP, что, конечно, не исключает некоторых различий частот и интенсивностей гуанина и dGMP, имеющих место в данной работе. Вопросы таутомеризма применительно к молекуле гуанина рассматривались в [30–32], причем таутомер 9Н признан наиболее стабильным и предпочтительным при описании спектров поглощения. В работах [33–34] приводятся экспериментальные данные по спектру РКР водного раствора гуанозина, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 257 нм, что может рассматриваться как резонанс со вторым ВЭС. Результаты расчета относительных интенсивностей линий этого спектра с учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних ВЭС отражены на рис.2 вместе с данными эксперимента. Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных показывает их удовлетворительное качествен-



Расчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР гуанина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 240, 218 и 200 нм

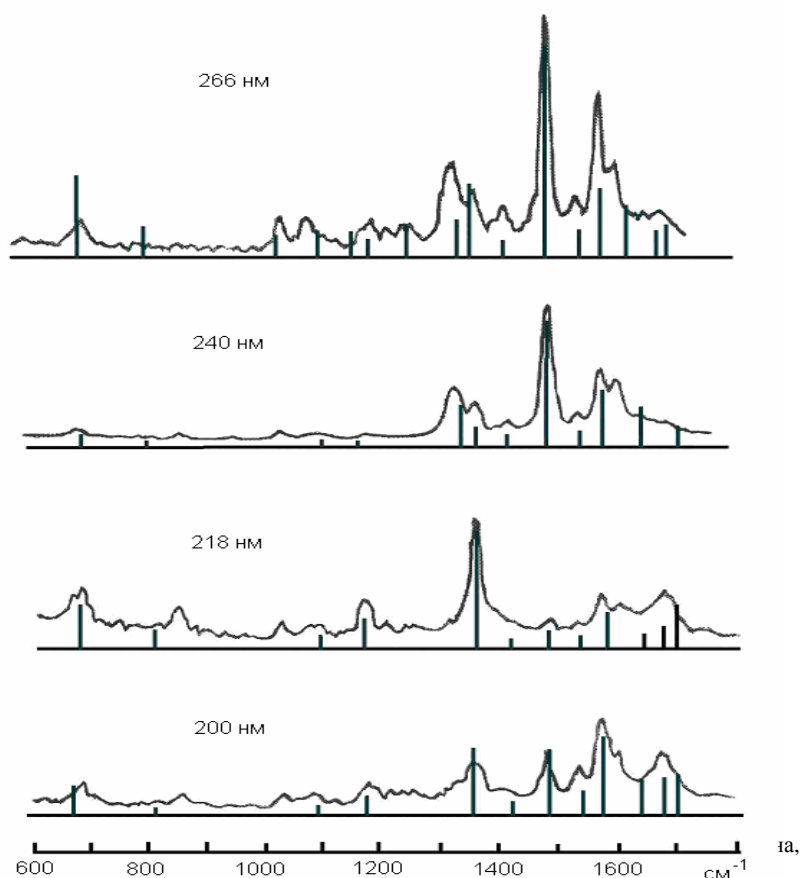
Частота, см^{-1}	Относительная интенсивность					
	$\lambda_{\text{возб}} = 240 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
	расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
1709, ν_1	0.1	0	0.27	0.4	0.38	0.7
1688, ν_2	0	–	0.12	–	0.25	–
1632, ν_3	0.24	0.4	0.07	0	0.29	0.5
1576, ν_4	0.35	0.5	0.25	0.3	1.0	1.0
1541, ν_5	0.08	0	0.02	0	0.21	0.3
1484, ν_6	1.0	1.0	0.07	0.1	0.54	0.7
1438, ν_8	0.05	0	0.03	0	0.09	0.1
1374, ν_9	0.12	0.2	0	0	0	0
1359, ν_{10}	0.26	0.3	1.0	1.0	0.62	0.7
1172, ν_{13}	0.02	0	0.21	0.3	0.15	0.2
1097, ν_{15}	0.04	0	0.08	0.1	0.07	0.1
820, ν_{18}	0.02	0	0.11	0.2	0.06	0.1
677, ν_{20}	0.10	0.1	0.34	0.3	0.29	0.3

ное соответствие, что свидетельствует как о достоверности метода расчета, так и косвенно подтверждает предположение о предпочтительности тауомера гуанин-9Н при описании спектров РКР.

Проведем сравнительный анализ распределения интенсивностей в изученных спектрах. В спектре РКР, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 266 нм, наиболее интенсивной является линия с частотой 1484 см^{-1} . Второй по интенсивности является линия с частотой 1576 см^{-1} , а в области 1000–1400 см^{-1} находится ряд линий средней интенсивности. Подобная закономерность в распределении интенсивности отмечена и в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 240 \text{ нм}$. В случае возбуждения лазерным излучением с длиной волны 218 нм среди в целом достаточно слабого спектра выделяется линия 1359 см^{-1} , имевшая в первых двух спектрах среднюю интенсивность. В спектре РКР, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 200 нм, имеется несколько линий средней интенсивности, самой сильной из которых является линия с частотой 1576 см^{-1} . Таким образом, сравнивая распределение

интенсивности в спектрах при $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$, следует отметить перераспределение интенсивности между полосами колебаний с частотами 1359, 1484 и 1576 см^{-1} . При переходе от спектра с $\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$ к спектру с $\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$ вновь отмечается перераспределение интенсивности, приводящее к восстановлению линии с частотой 1576 см^{-1} как интенсивной.

Заметим, что сам факт перераспределения интенсивности между полосами колебательной структуры характерен также и для спектров РКР двух других молекул рассматриваемого ряда – аденина и пурина. Характер такого перераспределения, однако, в значительной степени индивидуален для каждой из рассматриваемых молекул. При переходе к спектрам с большими длинами волн возбуждающего излучения у молекул аденина, пурина и гуанина появляются новые интенсивные линии в различных областях спектра. Таким образом, общим в спектрах РКР молекул ряда аденина следует считать сам факт перераспределения интенсивностей линий между полосами колебательной структуры, но не характер такого перераспределения.



Видимо, это связано с тем, что молекулы ряда аденина имеют достаточно сложную структуру, включающую пиримидиновый и имидазольный циклы, и такие особенности строения, как наличие или отсутствие группы СО и аминогрупп, начинает заметно сказываться на виде спектра.

3. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР УРАЦИЛА, ТИМИНА И ЦИТОЗИНА

3.1. Спектры РКР урацила

Исследование спектров РКР простейших оснований нуклеиновых кислот проведено также применительно к циклическим молекулам, содержащим азот и кислород – урацилу, тимину и цитозину. Обратимся к анализу спектров РКР урацила. Как показали проведенные расчеты электронной структуры, в молекуле урацила в области 150–300 нм отмечено пять возбужденных электронных состояний, которые соответствуют полосам по-

глошения при 258, 230, 203 нм, 181 и 167 нм (π - π^* -переходы) и два n - π^* -перехода [35]. Силы осцилляторов пяти первых π - π^* -переходов имеют один порядок величины, а удаленность каждого следующего ВЭС от предыдущего не превышает 1 эВ. Это делает необходимым учет соседних электронных состояний при расчете относительных интенсивностей линий в спектрах РКР урацила, если речь идет о резонансе с одним из пяти названных ВЭС. Силы осцилляторов, соответствующие двум n - π^* -переходам, на два порядка меньше, чем силы осцилляторов для π - π^* -переходов, что позволяет не учитывать соответствующие состояния при расчетах спектров РКР.

Осуществление изложенной в п.1 схемы расчета распределения интенсивности в спектре РКР предполагает знание геометрических параметров молекулы и результатов решения прямой колебательной задачи в основном и возбужденных электронных состояниях, а также данных электронной струк-



туры. Все названные данные были получены в [36] и обсуждены выше.

Нами был проведен расчет четырех спектров РКР урацила, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн, близкими к длинам волн первых четырех π - π^* -переходов. Результаты расчетов, проведенных в приближении Франка–Кондона, существенно отличаются от таковых в приближении Герцберга–Теллера, а учет соседних электронных состояний в приближении Герцберга–Теллера еще больше меняет картину распределения интенсивности. В табл.6 при-

ведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра РКР ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм), полученных в приближениях Франка–Кондона и Герцберга–Теллера с учетом только «резонансного» электронного состояния, а также в приближении Герцберга–Теллера с учетом двух соседних к «резонансному» ВЭС. Для сравнения приведены данные экспериментальных исследований.

Таблица 6

Расчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР урацила, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 266 нм (резонанс с I ВЭС)

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность				
		расчет			эксперимент	
		1	2	3	[42]	[29]
2847	$\nu_7 + \nu_{12}$	1.8	1.1	0.9	–	–
2715	$\nu_7 + \nu_{14}$	2.3	1.5	0.8	–	–
2472	$2\nu_{12}$	2.6	3.0	3.1	–	–
2403	$\nu_7 + \nu_{17}$	1.1	0.7	0.7	–	–
2340	$\nu_{12} + \nu_{14}$	2.8	2.6	1.9	–	–
2208	$2\nu_{14}$	4.7	3.1	1.5	–	–
2190	$\nu_7 + \nu_{18}$	2.7	1.8	0.9	–	–
2028	$\nu_{12} + \nu_{17}$	1.9	1.8	1.8	–	–
1896	$\nu_{14} + \nu_{17}$	2.8	2.0	1.5	–	–
1815	$\nu_{12} + \nu_{18}$	4.6	3.7	2.3	–	–
1683	$\nu_{14} + \nu_{18}$	7.0	6.5	3.5	6	4
1648	ν_6	2.0	1.7	1.8	–	–
1611	ν_7	5.1	4.3	2	3	3
1584	$2\nu_{17}$	1.2	0.7	0.7	–	–
1462	ν_9	1.7	1.6	1.7	–	1
1398	ν_{11}	2.1	2.4	2.5	3	3
1371	$\nu_{18} + \nu_{17}$	2.9	2.7	1.6	–	–
1236	ν_{12}	7.3	10.0	10.0	10	10
1158	$2\nu_{18}$	3.6	2.5	1.9	–	–
1104	ν_{14}	9.4	7.8	3.1	–	–
988	ν_{16}	1.1	1.0	1.0	–	1
792	ν_{17}	4.8	3.9	3.7	3	–
579	ν_{18}	10.0	6.9	3.1	–	3

Примечание. Расчет 1 – в кондонском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.



Экспериментальные исследования спектров РКР урацила и его замещенных наиболее полно представлены в работах [29, 37–43]. В [29] исследовались спектры РКР водного раствора деоксиуридин-5' монофосфата (ДУМФ), возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. Такие длины волн возбуждающего излучения близки к резонансным с длинами волн первых четырех π - π^* -переходов в молекуле урацила. В случае резонанса с нижним возбужденным электронным состоянием наиболее интенсивной является линия спектра с частотой 1230 см^{-1} , что соответствует возбуждению одного кванта колебания ν_{12} урацила. Отметим, что в упомянутых работах исследуются спектры урацила и различных его замещенных, поэтому значения частот колебаний, приводимые в работах [29, 37–43], могут несколько отличаться. Далее по мере убывания интенсивности следует группа линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (колебания ν_5, ν_6, ν_7) и линии с частотами 783 см^{-1} (ν_{17}), 1394 см^{-1} (ν_{11}) и 1476 см^{-1} (ν_9). При резонансе со вторым ВЭС самой интенсивной остается линия с частотой 1230 см^{-1} , однако при сохранении общего характера распределения интенсивности в спектре отмечается увеличение интенсивности линии с частотой 783 см^{-1} по сравнению с интенсивностью линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Существенно меняется характер распределения интенсивности при переходе к спектрам, возбуждаемым излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм. В обоих случаях (резонанс с третьим и четвертым ВЭС) наиболее интенсивной становится линия с частотой 1476 см^{-1} , а линия с частотой 1230 см^{-1} имеет практически нулевую интенсивность. Колебания в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и 783 см^{-1} по-прежнему проявляются в спектре, но с меньшей интенсивностью. Относительная интенсивность линии с частотой 1394 см^{-1} остается практически одинаковой во всех четырех спектрах.

В работах [37–43] рассмотрены спектры РКР, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн, близкими к резонансной для первого π - π^* -перехода урацила и его замещенных. В [37] получен спектр РКР 1-метилурацила ($\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$), распределение интенсивности в котором полностью соответ-

ствует приведенному в [29]. В [38] исследованы спектры РКР при замещении одного или двух атомов кислорода молекулы урацила атомами серы; показано, что такое замещение существенно влияет на вид спектра. В [24] изучены спектры РКР 1-циклогексилурацила в различных растворах (H_2O , метанол, 1,4-диоксан, хлороформ) при $\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$. Распределение интенсивности заметно различается при использовании различных растворов, причем изменения касаются, главным образом, интенсивностей линий с частотами $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. При использовании метанола интенсивность этих линий становится равной интенсивности линии с частотой 1236 см^{-1} . Для водного раствора сохраняются закономерности, отмеченные в предыдущих работах. В [39] исследован спектр урацила и его O^{18} замещенных в водном растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 257\text{ нм}$). Наиболее интенсивной линией в спектре урацила является линия с частотой 1236 см^{-1} ; группа линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, и линии с частотами 783 см^{-1} и 1394 см^{-1} проявляются с интенсивностью, примерно в 2 раза меньше максимальной. Влияние замещения проявляется в уменьшении интенсивности линии с частотой 1394 см^{-1} и увеличении интенсивности линий в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$.

В работе [40] получены спектры урацила и 1,3-дидейтероурацила в водном растворе ($\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$). Проведен также *ab initio* расчет геометрических параметров молекулы и частот колебаний в основном и первом возбужденном электронном состоянии и расчет распределения интенсивности в спектрах РКР урацила и дидейтероурацила. Рассчитанные значения интенсивностей линий в спектре урацила заметно отличаются от экспериментальных значений. Так, наиболее интенсивными линиями в спектре согласно расчету являются линии в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, несколько меньшую интенсивность имеют линии 1398 см^{-1} и 1236 см^{-1} , еще меньше интенсивности линий в области ниже 1000 см^{-1} . Согласно же эксперименту максимальную интенсивность имеет линия с частотой 1236 см^{-1} , а распределение интенсивности в целом соответствует оценкам [39] для урацила.

В [41] результаты расчетов методом молекулярных орбиталей сравниваются с дан-



ными экспериментальных исследований [42–43]. Расхождения касаются линий максимальной интенсивности: согласно [42–43] таковыми должны быть линии с частотами 1231 и 1680 см^{-1} , расчет же показывает, что интенсивность линии 1231 см^{-1} в 5 раз меньше интенсивности линии с частотой 1680 см^{-1} , что противоречит всем упоминавшимся экспериментальным оценкам. Подобные расхождения объясняются авторами как погрешностями проведения расчетов, в частности, отсутствием учета вклада соседнего электронного состояния, так и погрешностями измерений интенсивностей.

Таким образом, спектр РКР урацила, возбуждаемый лазерным излучением с длиной волны, соответствующей резонансу с первым возбужденным электронным состоянием, исследован в работах [39–40, 42], результаты которых не противоречат друг другу. В хорошем согласии с данными названных работ находится и спектр РКР ДУМФ, приведенный в [29]. Поскольку для резонанса со вторым–четвертым ВЭС экспериментальные спектры РКР содержатся только в [29] для ДУМФ, то хорошее согласие результатов этой работы с данными по РКР урацила при резонансе с нижним ВЭС позволяет использовать результаты [29] для сравнения с рассчитанными значениями интенсивностей линий спектров РКР урацила при резонансе с высоковозбужденными электронными состояниями.

В табл.6 для сравнения с результатами расчета спектра РКР при $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм использованы данные [29] и [42], на рис.3 – согласующиеся с ними результаты работ [39–40]; значения частот колебаний урацила соответствуют [36].

В табл.6–8 включены только линии, относительные интенсивности которых составляют не менее 10% максимальной. Приведенные данные свидетельствуют о том, что расчет в приближении Франка–Кондона не позволяет качественно воспроизвести картину распределения интенсивности в спектре. Учет эффекта Герцберга–Теллера при рассмотрении только «резонансного» электрон-

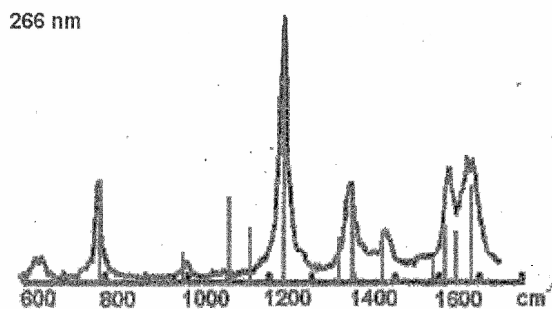


Рис.3. Рассчитанный и экспериментальный [39–40] спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 266$ нм

ного состояния позволяет скорректировать относительные интенсивности состояния позволяет скорректировать относительные интенсивности линий и приблизить их значения к экспериментальным, однако говорить хотя бы о качественном соответствии результатов расчета с данными экспериментальных исследований можно лишь при одновременном учете эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» электронных состояний в величину компонент тензора рассеяния. Необходимость учета двух названных факторов отмечалась и при анализе спектров РКР другого простейшего основания нуклеиновых кислот – молекулы аденина.

Анализ спектров РКР урацила, возбуждаемых излучением с длинами волн, близкими к длинам волн переходов в другие возбужденные электронные состояния, также свидетельствует о существенной роли соседних ВЭС и эффекта Герцберга–Теллера в объяснении основных закономерностей распределения интенсивности в спектре. В таблицах для этих спектров приведены только результаты расчетов в приближении Герцберга–Теллера с учетом соседних ВЭС. В случае возбуждения спектра РКР излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм (резонанс со вторым $\pi\text{-}\pi^*$ -переходом) распределение интенсивности мало отличается от такового для резонанса с первым $\pi\text{-}\pi^*$ -переходом [29]. Поэтому в табл. 7 и на рис.4 использованы экспериментальные данные [29], [42] и для резонанса со вторым ВЭС.

В табл.8 приведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий в спектрах РКР урацила при резонансе с третьим и четвертым $\pi\text{-}\pi^*$ -переходами. Из сравнения

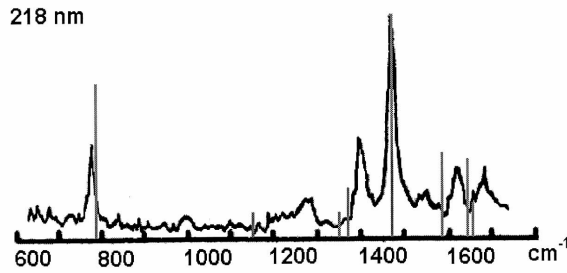


Рис.4. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 240$ нм

рассчитанных и экспериментальных значений относительных интенсивностей линий следует, что проведенный квантово-механический расчет позволяет качественно воспроизвести распределение интенсивности в спектре. Для двух упомянутых состояний, однако, интенсивности линий ν_{17} , $2\nu_{17}$, $\nu_8+\nu_{17}$ получаются завышенными. Это можно объяснить погрешностью расчета сдвига нормальных координат при электронном возбуждении для высоковозбужденных электронных состояний, информация о структуре и свойствах которых недостаточна. Тем не ме-

нее в целом в двух названных спектрах качественная картина распределения интенсивности воспроизведена проведенным расчетом (рис. 5, 6).

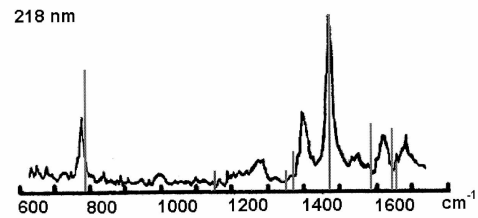


Рис.5. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 218$ нм

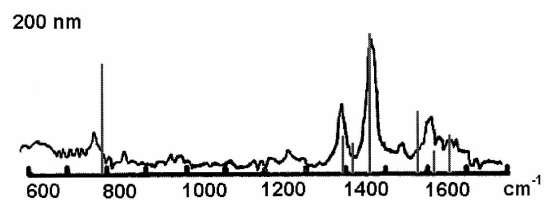


Рис.6. Рассчитанный и экспериментальный спектры РКР урацила при $\lambda_{\text{возб.}} = 200$ нм

Таблица 7

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектра РКР урацила, возбуждаемого лазерным излучением с длиной волны 240 нм (резонанс с II ВЭС)

Частота, см^{-1}	Отнесение	Относительная интенсивность		
		расчет	эксперимент	
			[42]	[29]
2898	$\nu_5+\nu_{12}$	4.7	—	—
2879	$\nu_5+\nu_{13}$	1.0	—	—
2743	$\nu_8+\nu_{12}$	1.6	—	—
2472	$2\nu_{12}$	8.4	—	—
2454	$\nu_5+\nu_{17}$	2.0	—	—
2453	$\nu_{12}+\nu_{13}$	1.8	—	—
2241	$\nu_5+\nu_{18}$	1.4	—	—
2028	$\nu_{12}+\nu_{17}$	3.4	—	—
1815	$\nu_{12}+\nu_{18}$	3.0	—	—
1662	ν_5	5.4	6	4
1582	$2\nu_{17}$	3.9	3	3
1507	ν_8	2.0	—	—
1371	$\nu_{17}+\nu_{18}$	1.4	3	3
1236	ν_{12}	10.0	10	10
1217	ν_{13}	1.9	—	—
1158	$2\nu_{18}$	1.3	—	—
792	ν_{17}	4.7	3	—
579	ν_{18}	4.1	—	3
558	ν_{19}	1.1	—	—



Таблица 8

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР урацила, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм (резонанс с III и IV ВЭС)

Резонанс с III ВЭС				Резонанс с IV ВЭС			
Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность		Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность	
		расчет	эксперимент [29]			расчет	эксперимент [29]
2440	$\nu_6+\nu_{17}$	1.7	–	3014	$2\nu_8$	6.8	–
2299	$\nu_8+\nu_{17}$	5.3	–	2929	$\nu_8+\nu_{10}$	1.3	–
2086	$\nu_8+\nu_{18}$	2.4	–	2905	$\nu_8+\nu_{11}$	1.7	–
2065	$\nu_8+\nu_{19}$	1.5	–	2454	$\nu_5+\nu_{17}$	1.1	–
1662	ν_5	1.4	2	2299	$\nu_8+\nu_{17}$	5.1	–
1648	ν_6	3.4	2	2214	$\nu_{10}+\nu_{17}$	1.1	–
1584	$2\nu_{17}$	3.7	–	2190	$\nu_{11}+\nu_{17}$	1.6	–
1507	ν_8	10.0	10	1662	ν_5	2.6	2
1371	$\nu_{17}+\nu_{18}$	2.1	3	1611	ν_7	1.4	–
1350	$\nu_{17}+\nu_{19}$	1.0	–	1584	$2\nu_{17}$	4.3	–
1158	$2\nu_{18}$	1.0	–	1507	ν_8	10.0	10
792	ν_{17}	6.9	4	1422	ν_{10}	2.0	–
579	ν_{18}	3.1	–	1398	ν_{11}	2.5	3
558	ν_{19}	2.4	–	792	ν_{17}	7.8	4

Важной особенностью двух названных спектров, как отмечалось выше при обзоре экспериментальных работ, является уменьшение интенсивности линии 1236 см⁻¹ почти до нуля и резкое увеличение интенсивности линии 1476 см⁻¹ [29]. В спектре «чистого» урацила этой линии ДУМФ соответствует линия 1507 см⁻¹ (ν_8). Эта особенность нашла отражение в проведенном расчете. Перераспределение интенсивности между полосами колебаний ν_{12} и ν_8 при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с первыми двумя ВЭС, к спектрам РКР, соответствующими резонансу с третьим и четвертым возбужденными электронными состояниями, объясняется сложным характером взаимодействий в молекуле урацила и заметными изменениями геометрических параметров молекулы при электронном возбуждении [36]. Далее по мере убывания интенсивности в обоих спектрах следуют линии 1394 см⁻¹ (1398 см⁻¹ в спектре урацила) и линии в области 1600–1700 см⁻¹, что соответствует экспериментальным данным. Поскольку распределение интенсивности в спектрах при резонансе с третьим и четвертым ВЭС очень

схожи [29], а численные экспериментальные оценки интенсивности имеются только для резонанса с третьим ВЭС [29], последние использованы в табл.8 для сравнения с результатами расчета интенсивности в обоих спектрах.

3.2. Спектры РКР тимина

Рассмотрим спектры РКР тимина, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн, близкими к длинам волн первых четырех π - π^* -переходов. Результаты расчетов, проведенных в приближении Франка–Кондона, как и в случае других биомолекул, существенно отличаются от таковых в приближении Герцберга–Теллера, а учет соседних электронных состояний в приближении Герцберга–Теллера еще больше меняет картину распределения интенсивности. В табл.9 приведены результаты расчетов относительных интенсивностей линий спектра РКР ($\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм), полученных в приближениях Франка–Кондона и Герцберга–Теллера с учетом только «резонансного» электронного состояния, а также в приближении Герцберга–Теллера с учетом двух соседних к «резо-



Таблица 9

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР тимина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 266 и 240 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность						
		λ _{возб} = 266 нм			λ _{возб} = 240 нм			
		расчет			эксперимент		расчет	эксперимент
		1	2	3	[29]	[24]	3	[29]
1698	ν ₇	0.27	0.32	0.34	0.8	0.6	0.91	1.0
1636	ν ₈	0.18	0.31	0.41	–	0.8	0.47	–
1483	ν ₁₀	0.10	0.11	0.10	0.1	–	0.43	0.6
1417	ν ₂₁ +ν ₂₂	0.27	0.23 0.75	0.22	0.2	0.5	0.35	0.3
1392	ν ₁₃	0.23	0.75	1.00	1.0	1.0	1.00	1.0
1329	ν ₁₄	0.10	0.10	0.10	–	0.2	0	–
1246	2ν ₂₂	0.70	0.46	0.37	0.6	0.6	0.41	0.6
1194	ν ₁₇	0.22	0.23	0.24	0.4	0.3	0.27	0.3
1040	ν ₁₈	0.04	0.07	0.10	0.1	0.1	0	–
984	ν ₁₉	0.16	0.16	0.17	–	0.2	0.16	–
794	ν ₂₁	0.36	0.35	0.34	0.3	–	0.68	0.6
623	ν ₂₂	1.0	0.85	0.69	–	–	0.51	–

Примечание. Расчет 1 – в кондоновском приближении с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада одного «резонансного» электронного состояния; расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вклада соседних к «резонансному» ВЭС.

нансному» ВЭС. Для сравнения приведены данные экспериментальных исследований [29, 24]. В [29] исследовались спектры РКР водного раствора деокситимин-5' монофосфата, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. В случае резонанса с нижним из рассматриваемых ВЭС наиболее интенсивной является линия спектра с частотой 1392 см⁻¹, что соответствует возбуждению одного кванта колебания ν₁₃ тимина. Следующей по мере убывания интенсивности является полоса в области 1630–1690 см⁻¹, затем линии с частотами 1246 см⁻¹ и 1194 см⁻¹. В работе [24] исследованы спектры РКР различных растворов 1-метилтимина, возбуждаемые лазерным излучением с длиной волны 266 нм. В спектре водного раствора наиболее интенсивной является линия с частотой 1392 см⁻¹, затем следуют полоса 1630–1690 см⁻¹ и линии с частотами 1246 см⁻¹, 1194 см⁻¹ и 1483 см⁻¹. Таким образом, основное отличие спектров, исследованных в [29] и [24], состоит в нали-

чии в [24] линии средней интенсивности с частотой 1483 см⁻¹, которую можно интерпретировать как соответствующую возбуждению колебания ν₁₀. Спектр РКР 1-метилтимина в метаноле практически не отличается по характеру распределения интенсивности от спектра водного раствора. В [24] также приведены спектры РКР 1-метилтимина в 1,4-диоксане и хлороформе. Эти спектры схожи между собой и отличаются от рассмотренных ранее тем, что вместо полосы в области 1630–1690 см⁻¹ имеются две четкие линии. Данные [24] по спектру РКР 1-метилтимина в хлороформе использованы в табл.10. Отметим, что в упомянутых работах исследуются спектры различных замещенных тимина, поэтому значения частот колебаний, приводимые в работах [24], [29], могут несколько отличаться как между собой, так и от соответствующих значений для молекулы тимина, полученных в [44] и приводимых в табл. 9.



Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий спектров РКР тимина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 и 200 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
		расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
1636	ν_8	0.37	0.4	0.35	0.4
1530	ν_9	0.17	0.3	0	–
1483	ν_{10}	1.0	1.0	1.0	1.0
1517	$\nu_{21} + \nu_{22}$	0.10	0.1	0	–
1392	ν_{13}	0.08	0.1	0	–
1246	$2\nu_{22}$	0.18	0.3	0	–
1194	ν_{17}	0.08	0.1	0	–
1040	ν_{18}	0	–	0.15	0.2
794	ν_{21}	0.21	0.2	0.11	–
623	ν_{22}	0.41	–	0.23	–

Спектры РКР, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 240, 218 и 200 нм, исследованы только в работе [29]. Распределение интенсивности в спектре РКР тимина, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 240 нм, приводится в табл.9 вместе со спектром для $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$ и в целом мало отличается от последнего. Согласно [29] наибольшую интенсивность в этом спектре имеют линии с частотами 1392 и 1636 см⁻¹. Спектры РКР, возбуждаемые излучением с длинами волн 218 нм и 200 нм, характеризуются существенным перераспределением интенсивности по сравнению с двумя ранее рассмотренными спектрами (266 нм и 240 нм). Теперь самой интенсивной становится линия с частотой 1483 см⁻¹, имевшая в случае резонанса с нижними ВЭС слабую или среднюю интенсивность. Линия с частотой 1392 см⁻¹, отмеченная как наиболее интенсивная в спектрах с длинами волн возбуждающего излучения, равными 266 нм и 240 нм, практически отсутствует при резонансе с высоковозбужденными состояниями, а линия с частотой 1636 см⁻¹ продолжает оставаться второй по мере убывания интенсивности. Остальные линии, отмеченные в спектрах, возбуждаемых излучением с длинами волн 218 и 200 нм, имеют слабую интенсивность. Результаты расчетов относительных интенсивностей линий в приближении Герцберга–Теллера с учетом соседних ВЭС в названных

спектрах РКР тимина отражены в табл.10 вместе с данными экспериментальных исследований [29]. В табл.9–10 включены только линии, относительные интенсивности которых составляют не менее 10% максимальной. Из сравнения рассчитанных и экспериментальных значений относительных интенсивностей линий следует, что проведенный квантово-механический расчет позволяет качественно воспроизвести распределение интенсивностей в спектрах, обосновать наличие всех наблюдаемых линий и провести интерпретацию спектров (рис.7).

Сравним характер распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул тимина и урацила. Общей чертой в спектрах РКР тимина и урацила, как отмечалось выше, является перераспределение интенсивности между полосами двух колебаний при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с первыми двумя π - π^* -переходами, к спектрам РКР, соответствующими резонансу с третьим и четвертым π - π^* -переходами. Эта особенность, нашедшая отражение в проведенных расчетах, объясняется сложным характером взаимодействий в молекулах урацила и тимина и заметными изменениями геометрических параметров молекул при электронном возбуждении. Сходный характер таких изменений в молекулах тимина

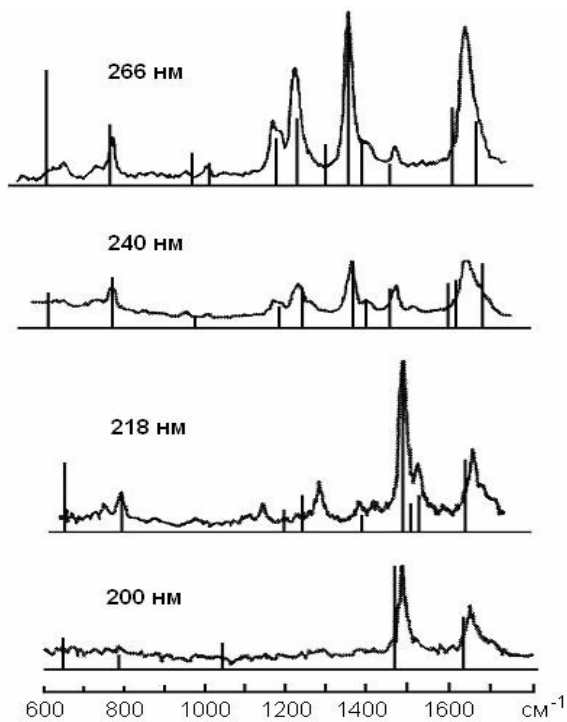


Рис. 7. Рассчитанные и экспериментальные спектры РКР тимина

и урацила вполне закономерен, так как обе молекулы имеют циклическую структуру и различаются лишь наличием метильной группы в молекуле тимина и отсутствием таковой в урациле. Существенные изменения геометрических параметров молекул при электронном возбуждении связаны в первую очередь с изменением структуры кольца, которое является общим элементом в двух рассматриваемых молекулах, поэтому и изменения распределения интенсивностей в спектрах оказываются похожими. Присутствие метильной группы в молекуле тимина, хотя и сказывается на положении линий спектра и значениях их интенсивностей, но столь ярких изменений в картину распределения интенсивности не вносит.

3.3. Спектры РКР цитозина

Рассмотрим спектры РКР цитозина, возбуждаемые лазерным излучением с длинами волн 266, 240, 218 и 200 нм. В случае молекул урацила и тимина возбуждающее излучение названных длин волн является резонансным с первыми четырьмя π - π^* -переходами. Для молекулы цитозина наблюдается

несколько иная картина. Как проведенные нами расчеты электронной структуры методом CNDO/S, так и данные работ [45, 27] свидетельствуют о том, что для цитозина возбуждающее излучение с длиной волны 240 нм, строго говоря, не является резонансным. Величина «расстройки» между частотой 0-0-перехода и частотой возбуждающего излучения лишь по порядку величины сопоставима с колебательной частотой, значительно превосходя ее численно. Это обстоятельство не позволяет рассматривать спектр, полученный с $\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм, как резонансный и описывать его с помощью метода, приведенного в работах [1–2]. Подтверждением может служить и сам вид спектра (см. [29]): спектр является малоструктурным и слабым по сравнению со спектрами, возбуждаемыми излучением других длин волн. Резонансным с первым π - π^* -переходом является возбуждающее излучение с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм, со вторым переходом – с $\lambda_{\text{возб}} = 218$ нм, а спектр с $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм соответствует резонансу с третьим π - π^* -переходом. Для названных трех спектров и был проведен расчет распределения интенсивностей по методу [1–2]. Колебательные характеристики молекулы были получены в валентно-оптическом приближении с помощью комплекса программ [14] и подробно обсуждены в [28]. При описании спектров РКР учитывался вклад в тензор рассеяния соседних к «резонансному» электронных состояний, что является чрезвычайно важным для спектров сложных молекул. Влияние того или иного возбужденного электронного состояния на распределение интенсивности в спектре РКР определяется не только близостью этого ВЭС к «резонансному» состоянию, но и такими факторами, как соответствующая сила осциллятора и параметры электронно-колебательного взаимодействия. В случае молекулы цитозина наибольшая сила осциллятора связана с третьим ВЭС (резонанс с $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм); для первого, второго и четвертого ВЭС силы осцилляторов в 6–8 раз меньше, а для пятого ВЭС сила осциллятора меньше почти на два порядка. Значения матричных элементов операторов электронно-колебательного взаимодействия, рассчитанные по методу [7],



имеют один порядок величины во всех рассматриваемых ВЭС. Это означает, что при проведении расчета спектров РКР цитозина необходимо учитывать вклад в тензор рассеяния первых четырех ВЭС, а вкладом пятого и более высоких ВЭС можно пренебречь. При этом для спектров, возбуждаемых излучением с длинами волн 266 и 218 нм, что соответствует резонансу с двумя нижними ВЭС соответственно, вклад соседних (особенно – третьего) ВЭС в величину компонент тензора рассеяния оказывается больше, чем для спектра РКР, возбуждаемого излучением с длиной волны 200 нм.

Результаты проведенных расчетов отражены в табл.11–12. Для спектра РКР, возбуждаемого излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 266$ нм в табл.11 приведены данные, полученные в различных приближениях: 1) в приближении Франка–Кондона, 2) в приближении Герцберга–Теллера и 3) с одновременным учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» электронных состояний. Как свидетельствуют полученные данные, учет двух последних факторов позволяет существенно изменить характер распределения интенсивности, приблизив его к наблюдаемому, в то время как расчет в при-

Таблица 11

Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий в спектре РКР цитозина, возбуждаемом лазерным излучением с длиной волны 266 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		расчет			эксперимент [29]
		1	2	3	
2083	$\nu_8+\nu_{14}$	0.19	0.37	0.47	–
1887	$\nu_8+\nu_{15}$	0.27	0.40	0.44	–
1681	ν_1	0.62	0.63	0.64	0.7(0.6)
1582	$2\nu_{14}$	0.43	0.35	0.24	0.1(0.2)
1548	ν_4	0.30	0.47	0.63	1.0(0.5)
1465	ν_6	0.07	0.10	0.19	0.3
1386	$\nu_{14}+\nu_{15}$	0.30	0.28	0.19	0.1
1351	$\nu_{14}+\nu_{16}$	0.15	0.18	0.26	0.3(0.2)
1351	ν_7	0.19	0.19	0.23	–
1292	ν_8	1.0	1.0	1.0	1.0
1225	ν_9	0.38	0.44	0.60	1.0(0.7)
1180	$2\nu_{15}$	0.30	0.28	0.20	0(0.2)
1155	$\nu_{15}+\nu_{16}$	0.27	0.23	0.14	–
1120	$2\nu_{16}$	0.15	0.14	0.10	–
1104	ν_{10}	0.8	0.59	0.29	–
1036	ν_{11}	0.42	0.40	0.30	0(0.3)
998	ν_{12}	0.35	0.35	0.34	0.3
948	ν_{13}	0.15	0.15	0.12	–
791	ν_{14}	0.76	0.75	0.73	0.7(0.5)
595	ν_{15}	1.0	0.88	0.51	0.3
560	ν_{16}	0.65	0.49	0.29	–

Примечание. Расчет 1 – в приближении Франка–Кондона, расчет 2 – в приближении Герцберга–Теллера, расчет 3 – в приближении Герцберга–Теллера с учетом вкладов соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний.



Рассчитанные и экспериментальные значения относительных интенсивностей линий в спектрах РКР цитозина, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 218 и 200 нм

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Относительная интенсивность			
		$\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$	
		расчет	эксперимент [29]	расчет	эксперимент [29]
2083	$\nu_8 + \nu_{14}$	0.10	–	0.60	–
1887	$\nu_8 + \nu_{15}$	0	–	0.23	–
1681	ν_1	0.15	0.39	0.56	0.69
1582	$2\nu_{14}$	0.15	0.2	0.50	0.63
1548	ν_4	1.0	1.0	0.39	0.55
1465	ν_6	–	–	0.22	0.25
1386	$\nu_{14} + \nu_{15}$	0.11	–	0.22	0.30
1351	$\nu_{14} + \nu_{16}$	0.12	0.11	0.10	–
1351	ν_7	0.09	–	0.17	–
1292	ν_8	0.28	0.28	1.0	1.0
1225	ν_9	0.14	0.10	–	–
1180	$2\nu_{15}$	–	–	0.08	–
1120	$2\nu_{16}$	0.04	0.10	–	–
1104	ν_{10}	0.14	–	0.11	0.20
1036	ν_{11}	0.07	–	0.05	–
998	ν_{12}	0.12	–	0.09	–
791	ν_{14}	0.42	0.2	0.72	0.56
595	ν_{15}	0.15	–	0.28	–
560	ν_{16}	0.17	–	0.20	–
384	ν_{18}	0.10	–	–	–

ближении Франка–Кондона представляется явно недостаточным. Экспериментальные данные [29] приведены для водного раствора деоксицитодин-5-монофосфата и в скобках – для D₂O раствора. В табл.12 приводятся данные расчета с учетом эффекта Герцберга–Теллера и вклада соседних к «резонансному» возбужденных электронных состояний и экспериментальные данные для водного раствора деоксицитодин-5-монофосфата. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными свидетельствует об их удовлетворительном соответствии и о качественном воспроизведении спектра проведенным расчетом. Заметим при этом, что расчет производился для молекулы цитозина, а имеющиеся экспериментальные данные относятся к деоксицитодин-5-монофосфату, поэтому есть некоторые различия как в значениях частот, приводимых в нашей работе и

в [29], так и в значениях относительных интенсивностей линий. В связи с этим проведено сопоставление рассчитанных частот колебаний цитозина в основном электронном состоянии, экспериментальных данных [46] и частот колебаний деоксицитодин-5-монофосфата, соответствующих колебаниям цитозина, проявляющимся в спектрах РКР с наибольшей интенсивностью [29]. Соответствие рассчитанных значений частот экспериментальным данным является удовлетворительным (рис.8).

Приведенная интерпретация колебаний не противоречит большинству известных исследований [47–49]. Неоднозначна лишь интерпретация колебания с частотой 1292 см⁻¹, относительно которого в работе [49] указывается, что данная линия не относится к соб-

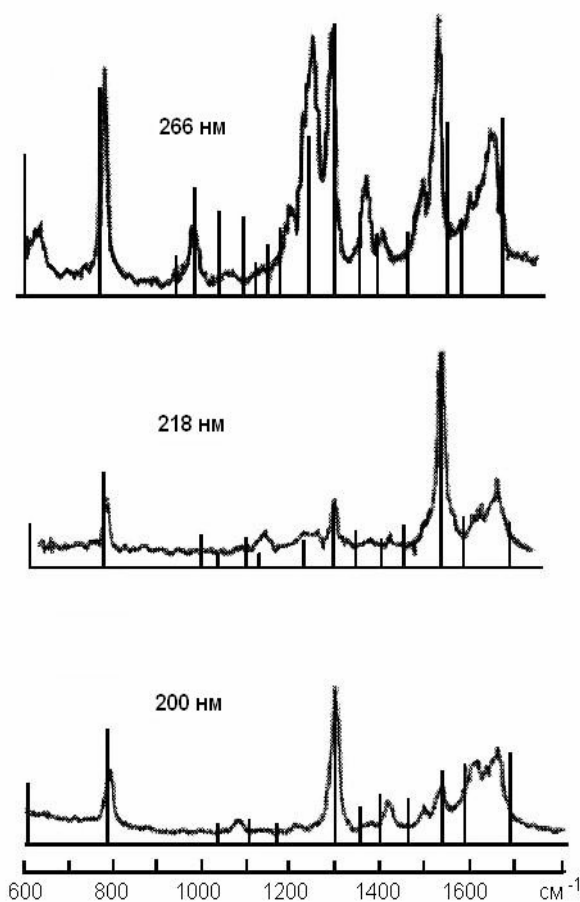


Рис.8. Рассчитанные и экспериментальные спектры РКР цитозина

ственным колебаниям цитозина. Такое утверждение представляется ошибочным, так как именно в молекуле цитозина имеется колебание с частотой 1292 см^{-1} (β_{CCH} , β_{CNH}) [46], и значение соответствующего элемента вектора сдвига нормальных координат при электронном возбуждении (для первого ВЭС – 0.528 \AA) является одним из наибольших в молекуле. Это свидетельствует о том, что линия спектра, соответствующая возбуждению данного колебания, не может отсутствовать или проявляться с пренебрежимо малой интенсивностью. Даже если в силу особенностей электронно-колебательного взаимодействия и влияния соседних к «резонансному» возбужденным электронным состояниям интенсивность этой линии окажется невысокой, само ее наличие в спектре не вызывает сомнений.

Сравнивая характер распределения интенсивностей в спектрах, возбуждаемых излучением различных длин волн, можно отметить, что при переходе к спектрам, «резонансным» с высоковозбужденными электронными состояниями, характер распределения интенсивности в них существенно меняется. Интенсивность линии с частотой 1292 см^{-1} , например, меняется так: максимальная интенсивность в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$, слабая – в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 218 \text{ нм}$ и вновь максимальная интенсивность – в спектре с $\lambda_{\text{возб}} = 200 \text{ нм}$. Значительно меняется и интенсивность линии с частотой 1548 см^{-1} (от максимальной в первых двух спектрах до слабой при резонансе с третьим ВЭС). Обе полосы относятся к фундаментальным колебаниям молекулы цитозина.

Обращаясь к анализу распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул урацила и тимина, также относящихся к основаниям нуклеиновых кислот циклической структуры с содержанием азота и кислорода, заметим, что подобное перераспределение интенсивностей между полосами колебаний при переходе от спектров РКР, соответствующих резонансу с нижними ВЭС, к спектрам РКР, соответствующим резонансу с высоковозбужденными электронными состояниями, является важной особенностью спектров. Таким образом, у всех молекул рассматриваемого ряда (урацил, тимин и цитозин) отмечается перераспределение интенсивностей между полосами колебательной структуры при переходе к спектрам, резонансным с высоковозбужденными электронными состояниями. Наличие такой общей закономерности вполне объяснимо, так как молекулы имеют сходную циклическую структуру; отличия состоят лишь в наличии метильной группы в тимине и аминогруппы в цитозине, в то время как в урациле таковые отсутствуют. Поскольку наиболее существенные изменения геометрических параметров молекул при электронном возбуждении связаны в первую очередь с изменением структуры кольца, являющегося общим элементом в рассматриваемых молекулах, то и изменения распределения интенсивностей в спектрах оказываются схожими.



Выводы

Характерной чертой распределения интенсивностей в спектрах РКР аденина, пурина и гуанина является перераспределение интенсивности между полосами колебательной структуры при уменьшении длины волны возбуждающего излучения, т.е. при резонансах с переходами в высоковозбужденные электронные состояния в спектрах РКР этих молекул появляются новые интенсивные линии в различных частотных диапазонах. Общим, однако, является сам факт перераспределения интенсивностей между полосами колебательной структуры, но не его характер, в значительной степени индивидуальный для каждой из молекул. В этом состоит отличие распределения интенсивностей в спектрах РКР молекул ряда аденина (аденин, пурин, гуанин) и ряда урацила (урацил, тимин, цитозин). В спектрах последних при длинах волн возбуждающего излучения 266 и 240 нм отмечается схожая структура для всех молекул ряда, но при переходе к резонансу с третьим и четвертым ВЭС четко видно перераспределение интенсивности между двумя полосами колебательной структуры. Другими словами, спектры, возбуждаемые излучением с длинами волн 218 и 200 нм, отличаясь от таковых для излучения с длинами волн 266 и 240 нм, схожи между собой. Отмеченные особенности связаны со сложным характером взаимодействий в молекулах аденина, пурина и гуанина, обладающих более сложной структурой, включающей пиримидиновый и имидазольный циклы.

Библиографический список

1. Приютов М.В., Бузова Т.Г. Эффект Герцберга–Теллера и распределение интенсивности в спектрах РКР многоатомных молекул // Опт. и спектр. 1988. Т.64, вып.1. С.182–185.
2. Бузова Т.Г. Влияние эффекта Герцберга–Теллера на распределение интенсивности в спектрах РКР и двухфотонного поглощения многоатомных молекул // Хим. физика. 1994. Т.13, №3. С.29–35.
3. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Пятаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория. М., 1968. Ч.1.
4. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., 1964.
5. Суцинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., 1969.
6. Ковнер М.А., Приютов М.В. Явный учет электронно-колебательного взаимодействия при расчете интенсивностей полос колебательной структуры спектров поглощения бензола и замещенных бензола // Докл. АН СССР. 1972. Т.204, №3. С.397–402.
7. Баранов В.И., Грибов Л.А. Расчеты электронно-колебательных спектров многоатомных молекул в франк-кондоновском и герцберг-теллеровском приближениях // Опт. и спектр. 1979. Т.47, вып.1. С.91–99.
8. Бузова Т.Г., Приютов М.В. Расчет матричных элементов функции Грина многомерного осциллятора с учетом эффекта Душинского // Журн. прикл. спектр. 1991. Т.54, №5. С.91.
9. Бузова Т.Г., Гурьев К.И. Применение метода функции Грина при описании распределения интенсивности в спектрах РКР многоатомных молекул // Спектроскопия и физика молекул. Саратов, 1996. С.6–8.
10. Преэм Р.А. О вычислении сумм в теории комбинационного рассеяния в приближении гармонического осциллятора // Тр. ИФА АН ЭССР. 1964. №25. С.47–61.
11. Бузова Т.Г. Эффект Герцберга–Теллера и распределение интенсивности в спектрах поглощения и РКР многоатомных молекул // Журн. структур. химии. 1995. Т.36, №3–4. С.304–309.
12. Бузова Т.Г. Расчет интенсивности в спектрах РКР и ДФП многоатомных молекул // Журн. структур. химии. 1997. Т.38, №2. С.248–255.
13. Бузова Т.Г., Тен Г.Н., Березин В.И. Квантовомеханический расчет спектров резонансного комбинационного рассеяния аденина // Опт. и спектр. 1999. Т.86, №3. С.397–402.
14. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1981.
15. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет нормальных колебаний аденина и его замещенных // Журн. структур. химии. 1997. Т.38, №2. С.324–333.
16. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет электронно-колебательных спектров молекулы аденина // Журн. структур. химии. 1997. Т.38, №2. С.333–344.
17. Blazej D., Peticolos W.L. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy of nucleic acid components // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1977. V.74, №7. P.2639–2643.
18. Majoube M., Millie Ph., Lagant P., Vergoten G. Resonance Raman enhancement for adenine and guanine residues // J. Raman Spectr. 1994. V.25. P.821–836.
19. Toyama A., Hanada N., Abe Y., Takeuchi H., Harada I. Assignment of adenine ring in-plane vibrations in adenosine on the bases of ^{15}N and ^{13}C isotopic frequency and UV resonance Raman enhancement // J. Raman Spectr. 1994. V.25. P.623–630.
20. Dhaouadi Z., Ghomi M., Austin J., Girling R., Hester R., Mojzes P., Chinsky L., Turpin P., Coulombeau C., Jobic H., Tomkinson J. Vibration motions of bases of nucleic acids as revealed by neutron inelastic scattering and resonance Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. 1993. V.97, №5. P.1074–1084.



21. Lee S., Chang H. Missing mode effect in resonance Raman excitation profile // *J. Chem. Phys.* 1994. V.100, №6. P.4056–4066.
22. Nishimura Y., Tsuboi M., Kubasek W., Bajdor K., Petcolas W. Ultraviolet resonance Raman bands of guanosine and adenosine residues useful for the determination of nucleic acid conformation // *J. Raman Spectr.* 1987. V.18. P.221–227.
23. Kubasek W., Hudson B., Petcolas W. Ultraviolet resonance Raman excitation profiles of nucleic acid bases with excitation from 200 to 300 nm // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 1985. V.82. P.2369–2374.
24. Toyama A., Takeuchi H., Harada I. Ultraviolet resonance Raman spectra of adenine, uracil and thymine derivatives in several solvents // *J. Mol. Struct.* 1991. V.242. P.87–98.
25. Попов Е.М., Коган Г.А. Учет корреляции между длинами, силовыми постоянными и порядками связей // *Успехи химии.* 1968. №37. С.256–295.
26. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L., Turpin P., Vergoten G. Resonance Raman spectra of purene // *J. Mol. Struct.* 1995. V.335. P.147–158.
27. Lipinsky J. Properties of 2',3'-dideoxy-2'3'-dehydrothymine 5' triphosphate in terminating DNA synthesis // *Spectrochim. Acta.* 1989. V.45A, №5. P.557–559.
28. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Кучерова В.В. Теоретическое исследование электронно-колебательных спектров парадигалоидобензолов // *Моделирование процессов в радиофизических и оптических устройствах.* Саратов, 2003. С.5–7.
29. Fodor S., Rava R., Hays T., Spiro T. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy of the nucleotides with 266-, 240-, 218- and 200 nm pulsed laser excitation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V.107. P.1520–1529.
30. Nir E., Jansen Ch., Kleinermanns K., Vries M. Guanine tautomerism revealed by UV-UV and IR-UV hole burning spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2001. V.115, №10. P.4604–4611.
31. Mennucci B., Toniolo A., Tomasi J. Theoretical study of guanine from gas phase to aqueous solution // *J. Phys. Chem.* 2001. V.105A. P.7126–7134.
32. Tian S., Xu K. A density functional approach of prototropic tautomerism of guanine // *Chem. Phys.* 2001. V.264. P.187–196.
33. Toyama A., Fujimoto N., Hanada N., Ono J., Yoshimitsu E., Vatsubuchi A., Takeuchi H. Assignments and hydrogen bond sensitivities of UV resonance Raman bands of the C8-deuterated guanine ring // *J. Raman Spectr.* 2002. V.33. P.699–708.
34. Toyama A., Hanada N., Ono J., Yoshimitsu E., Takeuchi H. // *J. Raman Spectr.* 1999. V.30. P.623–630.
35. Chin S., Scott I., Szczepaniak K., Person W. Matrix isolation studies of nucleic acid constituents // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V.106, №12. P.3415–3422.
36. Тен Г.Н., Бурова Т.Г. Анализ нормальных колебаний пурина // *Актуальные вопросы научных исследований.* Вып.3, ч.2. Теоретическая и прикладная спектроскопия. Саратов, 1998. С.5–11.
37. Rush III, Petcolas W. Ab initio calculations of resonance Raman spectra of uracil, 1-methyluracil and 5-methyl-uracil // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99, №40. P.14647–14658.
38. Ghomi M., Letellier R., Taillander E., Chinsky L., Laigle A., Turpin P. Interpretation of the vibrational modes of uracil and its ¹⁸O-substituted and thio derivatives studied by resonance Raman spectroscopy // *J. Raman Spectr.* 1986. V.17. P.249–255.
39. Chinsky L., Hubert-Habart M., Laigle A., Turpin P. Carbonyl stretching vibrations of uracil studied by ¹⁸O isotopic substitutions with UV resonance Raman spectroscopy // *J. Raman Spectr.* 1983. V.14. P.322–325.
40. Petcolas W., Rush III. Ab initio calculations of the ultraviolet resonance Raman spectra of uracil // *J. Comp. Chem.* 1995. V.16. P.1261–1270.
41. Petcolas W., Strommen D., Lakshminarayanan V. The use of resonant Raman intensities in refining molecular force fields for Wilson G-F calculations and obtaining excited state molecular geometry // *J. Chem. Phys.* 1980. V.73. P.4185–4191.
42. Petcolas W., Blazej D. Estimation of the distortion of the geometry of nucleic acid bases in the excited electronic state from the ultraviolet resonance Raman intensity of certain normal modes // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V.63. P.604–610.
43. Tsuboi M., Takahashi S., Harada I. Physico-Chemical Properties of Nucleic Acids. N.Y., 1973. P.91–145.
44. Тен Г.Н., Бурова Т.Г. Анализ плоских колебаний тимина // *Проблемы оптической физики,* Саратов, 2002. С.94–96.
45. Clark L.B., Tinoco I. Correlations in the ultraviolet spectra of the purene and pyrimidine bases // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V.87. P.11–20.
46. Susi H., Ard J.S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents. Planar vibrations of uracil // *Spectrochim. Acta.* 1971. 27A. P.1549–1562.
47. Podolyan Y., Rubin Y., Leszczynski J. An ab initio Post-Hartree-Fock comparative study of 5-azacytosine and cytosine // *J. Phys. Chem.* 2000A. V.104. P.9964–9970.
48. Shukla M., Mishra P. A gas phase ab initio excited state geometry optimization study of thymine, cytosine and uracil // *Chem. Phys.* 1999. V.240. P.319–329.
49. Spiro T., Wiley E. Biological application of Raman Spectroscopy // *Resonance Raman Spectr.* N.Y., 1987. V.2. P.149–159.