

## Особенности колебательных спектров молекул аденина в матрицах Kr, Ar, Ne

А.Ю. Иванов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: ivanov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 30 мая 2013 г., после переработки 11 июля 2013 г.

В диапазоне частот 3800–450  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 0,25  $\text{см}^{-1}$  получены ИК фурье-спектры молекул аденина, изолированных в низкотемпературных матрицах Kr, Ar, Ne. Квантово-механическими методами MP2 и DFT/B3LYP проведены расчеты заселенности основных структурных изомеров аденина при различных температурах испарения. Установлено, что при температуре испарения 450 К заселенность минорных изомеров аденина не превышает порог обнаружения 0,2%. Влияние матриц приводит к расщеплению большинства полос поглощения основного изомера A<sub>9</sub>H. В спектральном диапазоне 1700–450  $\text{см}^{-1}$  обнаружено расщепление ряда полос деформационных колебаний, обусловленное резонансом Ферми. С помощью расчетов методом DFT/B3LYP и полиномиальной коррекции частот колебательных спектров установлены спектральные диапазоны, наиболее пригодные для поиска самых интенсивных колебаний редких изомеров: 3440–3310  $\text{см}^{-1}$ , 1710–1680  $\text{см}^{-1}$  и 1580–1540  $\text{см}^{-1}$ . Обнаружено, что для внеплоскостного колебания  $\gamma$ N9H реализуется тройной резонанс Ферми с участием либрационных мод.

У діапазоні частот 3800–450  $\text{см}^{-1}$  з розділенням 0,25  $\text{см}^{-1}$  отримані ІЧ фур'є-спектри молекул аденіну, ізолюваних у низькотемпературних матрицях Kr, Ar, Ne. Квантово-механічними методами MP2 та DFT/B3LYP проведені розрахунки заселеності основних структурних ізомерів аденіну при різних температурах випаровування. Встановлено, що при температурі випаровування 450 К заселеність мінорних ізомерів не перевищує поріг виявлення 0,2%. Вплив матриць приводить до розщеплення більшості смуг поглинання основного ізомеру A<sub>9</sub>H. У спектральному діапазоні 1700–450  $\text{см}^{-1}$  виявлено розщеплення низки смуг деформаційних коливань, обумовлене резонансом Фермі. За допомогою розрахунків методом DFT/B3LYP та поліноміальної корекції частот коливальних спектрів встановлені спектральні діапазони, найбільш придатні до пошуку найінтенсивніших коливань рідких ізомерів: 3440–3310  $\text{см}^{-1}$ , 1710–1680  $\text{см}^{-1}$  та 1580–1540  $\text{см}^{-1}$ . Виявлено, що для позаплоскостних коливань  $\gamma$ N9H реалізується потрійний резонанс Фермі за участю лібраційних мод.

PACS: **33.15.–e** Свойства молекул;  
**33.20.–t** Молекулярные спектры;  
33.20.Ea Инфракрасные спектры.

Ключевые слова: основания ДНК, аденин, матричная изоляция, резонанс Ферми, ИК фурье-спектроскопия.

### 1. Введение

Стабильность структуры оснований ДНК непосредственно влияет на надежность хранения и передачи генетической информации [1–3]. Поэтому интерес к изучению структуры оснований нуклеиновых кислот различными экспериментальными и расчетными методами не ослабевает на протяжении многих лет [3–16]. Низкотемпературный метод ИК фурье-спектроскопии матричной изоляции показал свою эффективность для

исследования таутомерных переходов в основаниях нуклеиновых кислот [4]. В частности, ряд работ посвящен изучению структуры молекул аденина, изолированных в низкотемпературных инертных матрицах [5–9]. В первых экспериментальных работах [5–7] обнаружены расщепления инфракрасных полос поглощения валентных колебаний  $\nu$ NH молекул аденина, изолированных в матрицах Ar. На основании этого была выдвинута гипотеза о присутствии в матрицах примерно равного количества amino-таутомеров A<sub>9</sub>H

и  $A_7H$  (рис. 1). В дальнейшем с помощью других типов матриц (Ne,  $N_2$ ), а также изотопозамещения  $^{15}N(9)$  и  $^{15}N(7)$  установлено, что расщепление спектральных полос  $\nu_{NH}$  вызывает матрица [8,9]. Исследования особенностей структуры молекул аденина в изолированном состоянии были продолжены высокочувствительным методом спектроскопии резонансно усиленной двухфотонной ионизации (R2PI) [10–12]. Хотя расчеты вычислительными методами современной квантовой механики постулируют значительный энергетический выигрыш ( $> 30$  кДж/моль) таутомера  $A_9H$  над остальными структурами [9,15], в работе [11] удалось зарегистрировать характеристические полосы поглощения таутомерной формы  $A_7H$  в области частот  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . Результаты метода R2PI послужили основанием для продолжения дискуссии о наличии полос поглощения минорных таутомеров в инфракрасных матричных спектрах [13,14]. Недавно с помощью двухступенчатой процедуры УФ облучения Ag матриц была увеличена заселенность таутомеров  $A_3H$  и  $A_9H1H_{i1}$  и обнаружены их полосы поглощения в ИК фурье-спектрах [16]. Однако в этих экспериментах полосы поглощения таутомера  $A_7H$  не были найдены.

Для дальнейших исследований интересен не только поиск полос поглощения минорных таутомеров аденина, но и оценка экспериментальных условий, необходимых для их надежного обнаружения. Важно определить границы спектральных диапазонов, пригодных для поиска интенсивных полос минорных изомеров с наибольшей эффективностью. Поэтому в данной работе предпринято сравнение расчетных колебательных спектров четырех основных таутомерных форм (рис. 1)

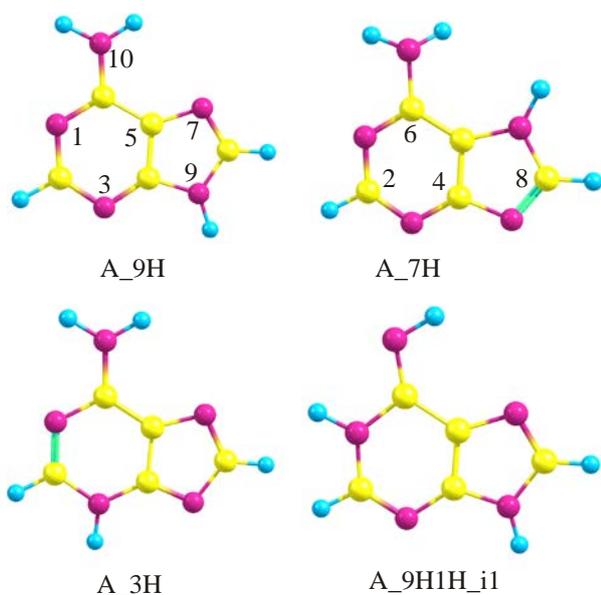


Рис. 1. Молекулярная структура и нумерация атомов основных таутомеров аденина.

и экспериментальных ИК фурье-спектров, полученных для матриц Kr, Ar, Ne. Такой ряд инертных матриц был использован для выделения спектральных спутников полос поглощения основного таутомера  $A_9H$ , появляющихся в результате взаимодействия с матрицей и резонанса Ферми. На основании результатов работы [17] согласование расчетных частот колебательного спектра с экспериментальными частотами проводилось с помощью масштабирующих полиномов, оптимизированных методом наименьших квадратов.

## 2. Методы эксперимента и расчетов

Основные особенности низкотемпературного спектрального эксперимента описаны в ряде работ [18–23]. В данной работе измерены ИК фурье-спектры с аподизированным разрешением  $0,25\text{ см}^{-1}$  в спектральной области  $3800\text{--}450\text{ см}^{-1}$ . Для определения абсолютных интенсивностей молекулярного потока и числа молекул инертного газа, приходящихся на молекулу вещества ( $M/S$ ), использованы низкотемпературные дифференциальные кварцевые микровесы [22]. Коммерческий препарат (Sigma) аденин использовался без дополнительной очистки. Для удаления легколетучих примесей (сорбированные молекулы  $H_2O$ ) перед напылением проводили отжиг вещества при температурах  $370\text{--}390\text{ К}$ . Для напыления аденина температуру ячейки Кнудсена стабилизировали на уровне  $450\text{ К}$ . При напылении Kr и Ag матриц температура медных зеркал составляла  $11\text{ К}$ , а Ne матрицы напыляли при температуре зеркала  $5\text{ К}$ . Чистота инертных газов (Kr, Ar, Ne) превышала  $99,99\%$ .

Квантово-механические расчеты выполнены с помощью программы Firefly (версия 7.1.F) [24], которая частично использует код программы GAMESS (US) [25]. Расчеты выполнены на Core-Quad рабочей станции, а также Linux-грид-кластере ФТИНТ им. Б.И. Веркина. Для оптимизации молекулярных структур и расчета электронной энергии изомеров аденина использованы методы DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ, DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd), MP2/aug-cc-pVDZ, DFT/B3LYP/6-311++G(2df,2pd), DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Расчеты колебательных спектров выполнены методом теории функционала плотности DFT/B3LYP с базисными наборами aug-cc-pVDZ и 6-311++G(df,pd), 6-311++G(2df,2pd), 6-311++G(3df,3pd). Стандартные возможности программы Firefly использованы для оценки относительных свободных энергий ( $\Delta G$ ) изомеров аденина при температурах испарения  $300\text{--}700\text{ К}$ . При анализе колебательных спектров для представления нормальных мод через внутренние координаты использованы данные программы INTC [26,27]. Синтез контуров полос поглощения расчетных колебательных спектров (функция Лоренца, ширина полосы  $1,5\text{ см}^{-1}$ ) производили с помощью программы SYNSpec [28].

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Заселенность изомеров аденина в газовой фазе

Известно, что молекула аденина может находиться в одной из 14 изомерных форм [15], однако для практических исследований представляют интерес только четыре структуры (рис. 1). Для этих структур выполнены расчеты относительных энергий  $\Delta E$  и относительных свободных энергий Гиббса  $\Delta G$  (табл. 1). Результаты расчетов хорошо согласуются с литературными данными [15]. Величины  $\Delta E$  минорных изомеров (A\_7H, A\_3H, A\_9H1H\_i1) практически не зависят от выбора метода расчета (DFT или MP2) и базиса (табл. 1). При комнатных температурах значения  $\Delta E$  и  $\Delta G$  близки. С ростом температуры разница между ними увеличивается (табл. 1). На рис. 2 представлены температурные зависимости заселенности минорных изомеров, полученные по формуле

$$I_j(T) = I_p \frac{\exp(-\Delta G_j(T)/RT)}{\sum_{i=0}^n \exp(-\Delta G_i(T)/RT)}, \quad (1)$$

где  $j = 1, 2, 3$ .

Уравнение (1) отличается от стандартного множителем  $I_p$ , который можно приравнять пиковой интенсивности характеристической полосы основного изомера. Тогда ордината на рис. 2 будет представлена в единицах оптической плотности, а кривые будут давать оценку пиковым интенсивностям минорных изомеров. Такое

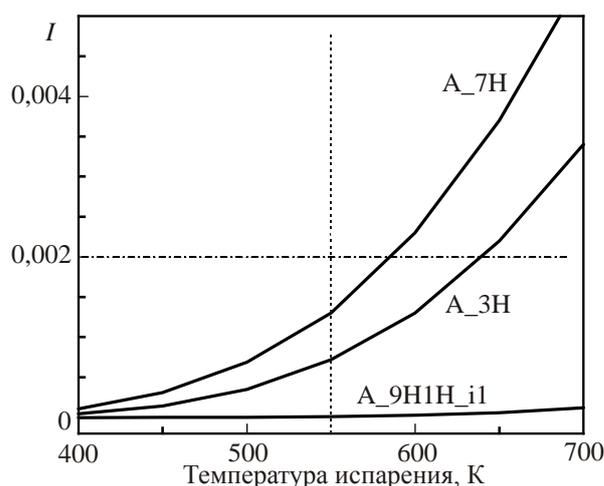


Рис. 2. Зависимости заселенности  $I$  таутомеров аденина в газовой фазе от температуры испарения. Шкала ординат показывает относительную заселенность (совпадает со шкалой оптической плотности, если в уравнении (1)  $I_p = 1$ ). Горизонтальной пунктирной линией показан порог обнаружения полос поглощения минорных таутомеров. Вертикальный пунктир (550 К) соответствует порогу термостабильности [11].

представление корректно для прогноза, так как часто интенсивности характеристических полос изомеров весьма близки. Для  $I_p = 1$  шкала заселенности будет совпадать со шкалой оптической плотности (рис. 2).

Необходимо отметить, что теоретически рассчитанные величины  $\Delta G(T)$  могут отличаться от экспериментальных данных. Это связано с тем, что в эксперимен-

Таблица 1. Полные ( $E$ , атом. ед.<sup>a</sup>), относительные энергии ( $\Delta E$ , кДж/моль) и относительные свободные энергии Гиббса ( $\Delta G^b$ , кДж/моль) основных таутомеров аденина, рассчитанные методами MP2 и DFT

Таутомер Метод расчета	A_9H	A_7H	A_3H	A_9H1H_i1
DFT/aug-cc-pVDZ, $E$ ,	-467,38952	-467,37713	-467,37717	-467,37100
$\Delta E$	0	32,6	32,6	48,6
DFT/6-311++G(3df,3pd) $E$ ,	-467,48754	-467,47500	-467,47502	-467,46894
$\Delta E$	0	32,6	32,8	48,9
MP2/aug-cc-pVDZ $E$ , $\Delta E$	-466,09588	-466,08437	-466,08375	-466,07727
$\Delta G$ (300 K)	0	30,0	32,8	51,7
$\Delta G$ (400 K)	0	30,3	33,1	52,5
$\Delta G$ (450 K)	0	30,4	33,2	52,9
$\Delta G$ (500 K)	0	30,5	33,4	53,4
$\Delta G$ (550 K)	0	30,7	33,5	53,9
$\Delta G$ (600 K)	0	30,8	33,7	54,3
$\Delta G$ (650 K)	0	30,9	33,9	54,8
$\Delta G$ (700 K)	0	31,1	34,0	55,3

Примечание:

<sup>a</sup> — атом. ед. энергии = 27,2116 эВ.

<sup>b</sup> — для расчета  $\Delta G$  использованы величины  $\Delta E$ , полученные методом MP2/aug-cc-pVDZ, и расчеты методом DFT/6-311++G(df,pd).

те таутомерное равновесие может устанавливаться не в газовой фазе, а на поверхности испаряемого образца. В частности, для таутомеров изоцитозина экспериментальная оценка  $\Delta G$  оказалась меньше расчетной на 4 кДж/моль [29]. Однако для данного диапазона величин  $\Delta G$  (табл. 1) такая ошибка не окажет заметного влияния на графики рис. 2.

### 3.2. Характеристические полосы и порог обнаружения изомеров аденина в матрицах

Для анализа экспериментальных колебательных спектров и определения характеристических полос изомеров с помощью теоретических расчетов, как правило, необходима коррекция расчетных частот колебаний. Умножение расчетных частот на корректирующий множитель  $\lambda$  («scaling factor») позволяет частично компенсировать рассогласование частот, вызванное ангармонизмом колебаний и влиянием среды. Для оптимального выбора  $\lambda$  можно использовать метод наименьших квадратов. Влияние матричного окружения вызывает сдвиги частот полос поглощения (рис. 3), которые корректируются только сложной немонотонной функцией. Поэтому нами впервые предложено использовать в качестве  $\lambda$  не константу, а полином:

$$\lambda(\nu) = \sum_{i=0}^M X_i \nu^i, \quad (2)$$

где коэффициенты  $X_i$  определяются с помощью метода наименьших квадратов [17].

Для выбора оптимального метода коррекции необходимо проанализировать основные статистические параметры: среднеквадратичное отклонение  $\delta_{rms} = [(\sum(\Delta_i - \Delta_m)^2)/N]^{1/2}$  и максимальное отклонение  $\Delta_{max} = \max|\Delta_i - \Delta_m|$ , где  $\Delta_m$  — среднее отклонение по  $N$  частотам,  $\Delta_m = (\sum\Delta_i)/N$ . В табл. 2 представлены ста-

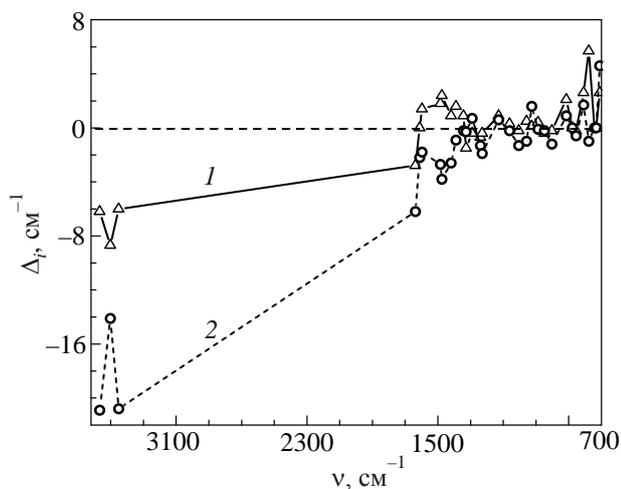


Рис. 3. Частотные сдвиги полос поглощения ( $\Delta_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в ИК фурье-спектрах молекул аденина, изолированных в Ag (1) и Kг (2) матрицах по отношению к Ne матрице.

статические результаты масштабирования частот для расчетов, выполненных методом DFT/B3LYP с различными базисами. Степень полинома в уравнении (2) варьировалась от 0 до 4. Результаты коррекции показывают, что в области частот 1700–500  $\text{см}^{-1}$  базис 6-311++G(df,pd) демонстрирует лучшую статистику, чем базис aug-cc-pVTZ (табл. 2). Кроме того, применение базиса 6-311++G(df,pd) в четыре раза уменьшает время компьютерного расчета. По параметру  $\Delta_m$  метод DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) показывает наилучший результат (табл. 2) и в два раза уменьшает время вычислений по сравнению с DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ. Полином второй степени или кубический полином заметно улучшают статистические параметры коррекции по сравнению с фиксированным значением  $\lambda$  для всех методов расчета (табл. 2). Полиномиальное масштабирование также позволяет получить хорошую статистику сразу для всего диапазона частот 3600–500  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2).

На рис. 4 показаны полосы поглощения валентных колебаний  $\nu\text{NH}$  ( $\nu\text{NH}_{2as}$ ,  $\nu\text{N9H}$ ,  $\nu\text{NH}_{2sym}$ ) молекул аденина, изолированных в матрицах Ag, Kг, Ne. В Ag матрице полосы поглощения всех фундаментальных мод Q1–Q3 (нумерация соответствует работе [14]) имеют дублетную структуру (рис. 4(a)). Это расщепление послужило основой для гипотезы о присутствии в матрице двух таутомерных форм [4–6]. При использовании Kг или Ne матриц дублетное расщепление практически исчезает (рис. 4(б), (в)), появляются слабые сателлитные полосы поглощения (рис. 4(б), (в)). В Ne матрице (рис. 4(в)) появляются полосы с частотами 3509, 3518  $\text{см}^{-1}$ , которые очень близки к частотам (3507, 3514  $\text{см}^{-1}$ ) полос, полученных методом R2PI для таутомера A\_7H [11]. В работе [11] этот дублет был отнесен к полосе поглощения валентного колебания  $\nu\text{N7H}$ . Такая форма полосы поглощения моды Q2 была отнесена к резонансу Ферми [11], поскольку в методе R2PI отсутствует матричное расщепление. Известно, что в резонансе Ферми участвуют фундаментальное и комбинационные (суммарные или разностные) колебания, имеющие одинаковые свойства симметрии [30]. В данном случае частоты всех возможных комбинационных колебаний с участием валентных колебаний и плоскостных деформационных колебаний таутомера A\_7H выше 3560  $\text{см}^{-1}$  и не могут приводить к такому расщеплению. По этой же причине в этой области спектра невозможен резонанс Ферми для таутомера A\_9H.

Хотя частоты полос 3509, 3518  $\text{см}^{-1}$  близки к расчетным частотам таутомера A\_7H (рис. 4(в), (г)), интенсивности этих полос слишком велики. Для согласования с данными расчетов пиковая интенсивность полос с частотами 3509, 3518  $\text{см}^{-1}$  должна быть на уровне 0,0001 (ед. опт. пл.). Это значительно меньше амплитуды шумов в экспериментальных спектрах этой работы: 0,01 в диапазоне 3600–3000  $\text{см}^{-1}$  и 0,002 в диапазоне 1700–1000  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 2. Статистические параметры рассогласования между экспериментальными частотами колебательного спектра молекул аденина, изолированных в матрицах Ne, Ar, Kr, и расчетными частотами с полиномиальной коррекцией в диапазоне 1700–500 см<sup>-1</sup>.

Матрица Метод расчета	$\delta_{rms}, \text{см}^{-1}$			$\Delta_{max}, \text{см}^{-1}$			$K$		
	Ne	Ar	Kr	Ne	Ar	Kr	Ne	Ar	Kr
aug-cc-pVDZ $M^a = 0$	8,0	8,6	7,9	25,0	25,7	23,4	7	9	8
aug-cc-pVDZ $M = 3$	7,4	7,9	7,3	21,2	21,1	19,6	7	9	10
aug-cc-pVTZ $M = 3$	5,9	6,7	6,1	12,5	13,3	13,6	8	10	9
6-311++G(df,pd) $M = 0$	7,2	7,9	6,7	16,4	17,1	14,8	9	10	9
6-311++G(df,pd) $M = 3$	5,9	6,6	5,7	11,5	11,5	10,3	10	10	7
6-311++G(2df,2pd) $M = 3$	5,9	6,7	6,0	12,5	12,6	12,9	9	11	9
6-311++G(3df,3pd) $M = 3$	5,3	6,1	5,2	10,8	10,8	9,4	8	8	9
6-311++G(df,pd) <sup>b</sup> $M = 3$	4,8	5,5	5,0	10,7	10,7	11,5	5	7	5
aug-cc-pVTZ <sup>b</sup> $M = 2$	6,7	7,3	7,2	14,1 9,3 <sup>г</sup>	14,4 7,3 <sup>г</sup>	14,3 14,3 <sup>г</sup>	9	11	11
6-311++G(3df,3pd) <sup>b</sup> $M = 2$	6,3	7,0	6,4	15,5 5,3 <sup>г</sup>	16,1 3,3 <sup>г</sup>	14,7 10,2 <sup>г</sup>	9	10	12

Примечание:

<sup>a</sup> —  $M$  — степень полинома в уравнении (2).

<sup>b</sup> — использованы частоты, рассчитанные с учетом ангармонизма [14].

<sup>v</sup> — полиномиальная коррекция в диапазоне 3600–500 см<sup>-1</sup>.

<sup>г</sup> —  $\Delta_{max}$  (см<sup>-1</sup>) для диапазона 3600–3400 см<sup>-1</sup>;  $\delta_{rms} = [\sum(\Delta_i - \Delta_m)^2/N]^{1/2}$  — среднеквадратичное отклонение;  $\Delta_m$  — среднее отклонение;  $\Delta_{max} = \max|\Delta_i - \Delta_m|$  — максимальное отклонение;  $\Delta_m$  — среднее отклонение;  $K$  — число полос с рассогласованием  $(\Delta_i - \Delta_m) > 6 \text{ см}^{-1}$ .

Кроме того, в спектре отсутствует полоса поглощения третьей фундаментальной моды (NH<sub>2sym</sub>) таутомера A\_7H с частотой около 3414 см<sup>-1</sup> (рис. 4(в), (г)). Следовательно, появление полос с частотами 3509, 3518 см<sup>-1</sup> в Ne матрице вызвано влиянием матричного окружения.

Наиболее интенсивные полосы поглощения, которые характеризуют тип изомера, находятся вблизи деформационного ножничного ( $\delta_{sciss}$ NH<sub>2</sub>) колебания NH<sub>2</sub> группы (рис. 5). Полоса поглощения  $\delta_{sciss}$ NH<sub>2</sub> таутомера A\_9H (рис. 5(г)) сильно расщеплена как в Ne (рис. 5(а)), так и в Ar или Kr матрицах (рис. 5(б)). В этой области спектра в Ne матрице также хорошо заметны колебания около 1693 и 1562 см<sup>-1</sup> (рис. 5(а)). Необходимо отметить, что полосу 1693 см<sup>-1</sup> регистрировали ранее, но ее природа не обсуждалась [9]. Расчеты показывают, что частоту, близкую к 1693 см<sup>-1</sup>, имеет интенсивное валентное  $\nu$ (C6 = N10) колебание Q6 имино-таутомера A\_9H1H\_i1 (рис. 5(а), (г)). Частота

фундаментальной моды Q8 таутомера A\_7H близка к 1562 см<sup>-1</sup> (рис. 5(а), (г)). Однако расчетные пиковые интенсивности полос минорных конформеров находятся на уровне 0,0002 (ед. опт. пл.), что на порядок меньше амплитуды шумов в экспериментальных спектрах этого диапазона. Поэтому, аналогично диапазону  $\nu$ NH, интенсивности полос с частотами 1693 и 1562 см<sup>-1</sup> слишком велики для отнесения к минорным изомерам.

Температурная зависимость заселенности минорных таутомеров (рис. 2) показывает, что пиковые интенсивности полос таутомеров A\_7H и A\_3H значительно увеличиваются при температуре испарения 550 К. Более высокие температуры приводят к частичной термодеструкции при длительном нагревании [11]. Дополнительным резервом роста интенсивности полос минорных таутомеров является увеличение  $I_p$  (см. уравнение (1)). Для этого необходимо напылять более толстые матрицы, учитывая проблемы механической

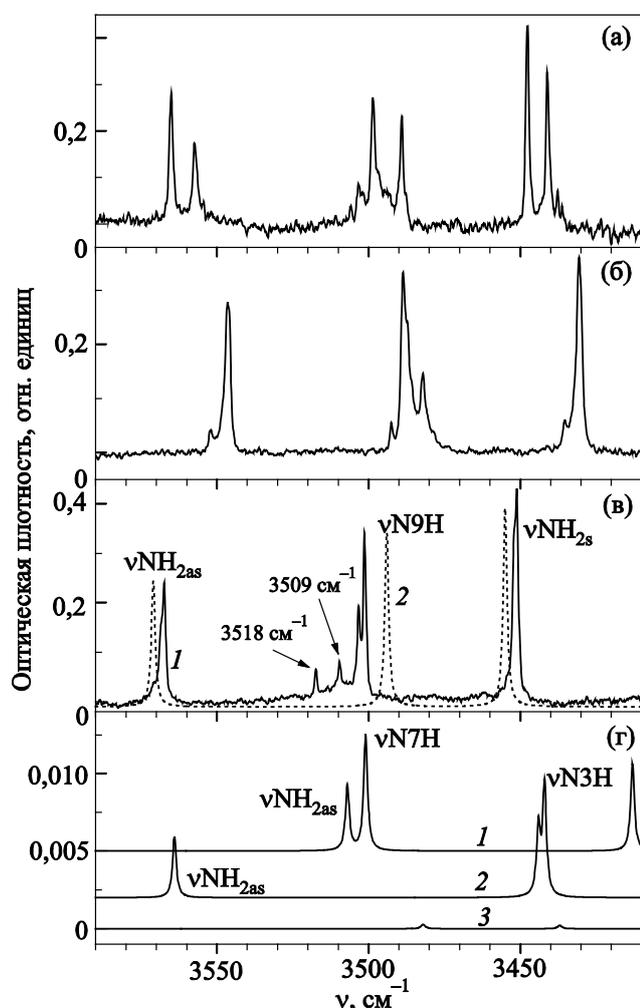


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные колебательные спектры области валентных колебаний  $\nu\text{NH}$  аденина: Ag матрица ( $T = 12\text{ K}$ ,  $M/S = 800$ ) (а); Kr матрица ( $T = 12\text{ K}$ ,  $M/S = 800$ ) (б); Ne матрица ( $T = 5\text{ K}$ ,  $M/S = 700$ ) (в) (кривая 1); спектр  $A_9\text{H}$  рассчитан методом DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с коррекцией частот полиномом:  $0,974 + \omega \cdot 1,55 \cdot 10^{-5} - \omega^2 \cdot 5,78 \cdot 10^{-9}$  (в) (кривая 2). Расчетные спектры минорных таутомеров (г):  $A_7\text{H}$  (1),  $A_3\text{H}$  (2),  $A_9\text{H1H}_i1$  (3); интенсивности спектров 1 и 2 усилены в 100 раз, 3 — в 1000 раз.

стабильности матриц и оптического рассеяния. Рисунки 4 и 5 показывают, что большое число сателлитов спектральных полос таутомера  $A_9\text{H}$  затрудняет температурный мониторинг полос минорных таутомеров. Наиболее открыты для такого мониторинга спектральные диапазоны  $3440\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$  (рис. 4(в), (г)),  $1710\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5(а), (г)) и  $1580\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5(а), (г)).

### 3.3 Резонанс Ферми в колебательных спектрах изомера $A_9\text{H}$

Визуальное сравнение деформационной области экспериментального спектра в Ne матрице и расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с полиномиальной коррекцией ( $M = 3$  в (1)) представлено на рис. 6.

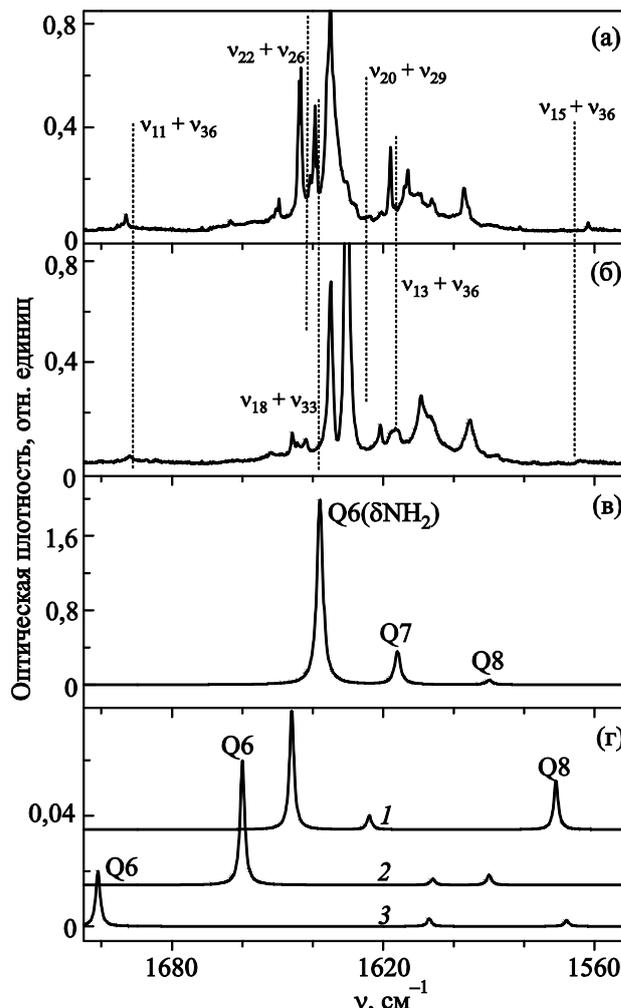


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные колебательные спектры аденина в области ножничного колебания  $\delta\text{NH}_2$ : Ne матрица ( $T = 5\text{ K}$ ,  $M/S = 700$ ) (а); Kr матрица ( $T = 12\text{ K}$ ,  $M/S = 800$ ) (б); расчет методом DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с коррекцией частот полиномом:  $0,928 + \nu \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} - \nu^2 \cdot 2,01 \cdot 10^{-5} + \nu^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-11}$  (в). Расчетные спектры минорных таутомеров:  $A_7\text{H}$  (1),  $A_3\text{H}$  (2),  $A_9\text{H1H}_i1$  (3) (г); интенсивности спектров 1 и 2 усилены в 100 раз, 3 — в 1000 раз. Пунктиром показаны частоты комбинационных колебаний.

Частоты и интенсивности полос поглощения этих спектров в основном хорошо согласуются друг с другом. Исключение представляют несколько узких спектральных областей. Отмеченное выше расщепление в области  $1670\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5), по аналогии с расщеплением полосы  $\delta_{\text{sciss}}\text{NH}_2$  молекулы изоцитозина [29], можно объяснить резонансом Ферми. Условиям резонанса Ферми [30] с  $\delta_{\text{sciss}}\text{NH}_2$  удовлетворяют сразу несколько комбинационных полос, образованных плоскостными деформационными колебаниями: Q13, Q18, Q20, Q22, Q26, Q29, Q33 и Q36 (рис. 5). Комбинационные колебания с участием фундаментальных мод Q11 и Q15 проявляются в виде полос с частотами  $1693$  и  $1562\text{ cm}^{-1}$ . Матрица сдвигает частоты фундаменталь-

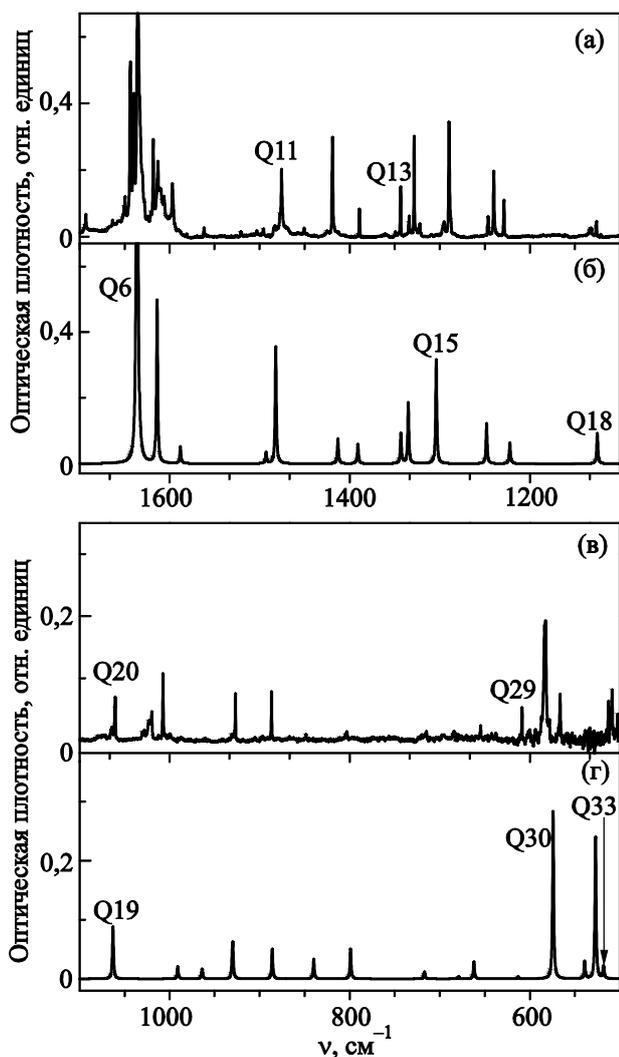


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные ИК спектры в области деформационных колебаний аденина: Ne матрица ( $T = 5$  K,  $M/S = 700$ ) (а), (в); расчет методом DFT/B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с коррекцией частот полиномом:  $0,928 + \nu \cdot 1,92 \cdot 10^{-4} - \nu^2 \cdot 2,01 \cdot 10^{-5} + \nu^3 \cdot 6,54 \cdot 10^{-11}$  (б), (г).

ного и комбинационного колебаний и, следовательно, влияет на интенсивность комбинационной полосы [17,29,30]. Поэтому полосы  $1693$  и  $1562$   $\text{cm}^{-1}$  уменьшают свою интенсивность в Ar и Kr матрицах (рис. 5(б)) по сравнению с Ne матрицей (рис. 5(а)).

Кроме области полосы  $\delta_{\text{sciss}}\text{NH}_2$ , рассогласование в количестве спектральных линий отчетливо видно вблизи  $1000$  и  $580$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 6(б), (в)). С маятниковым колебанием Q20 ( $\delta_{\text{rock}}\text{NH}_2$ ) могут резонировать несколько комбинационных мод (рис. 7(а)). Как показывают наши расчеты и литературные данные [14,17], интенсивность Q20 слишком мала для заметного усиления этих комбинационных мод. Скорее всего, в этой спектральной области проявляется резонанс Ферми с более интенсивными фундаментальными модами Q18 и Q19 (рис. 6). Резонанс Ферми не позволяет полностью объ-

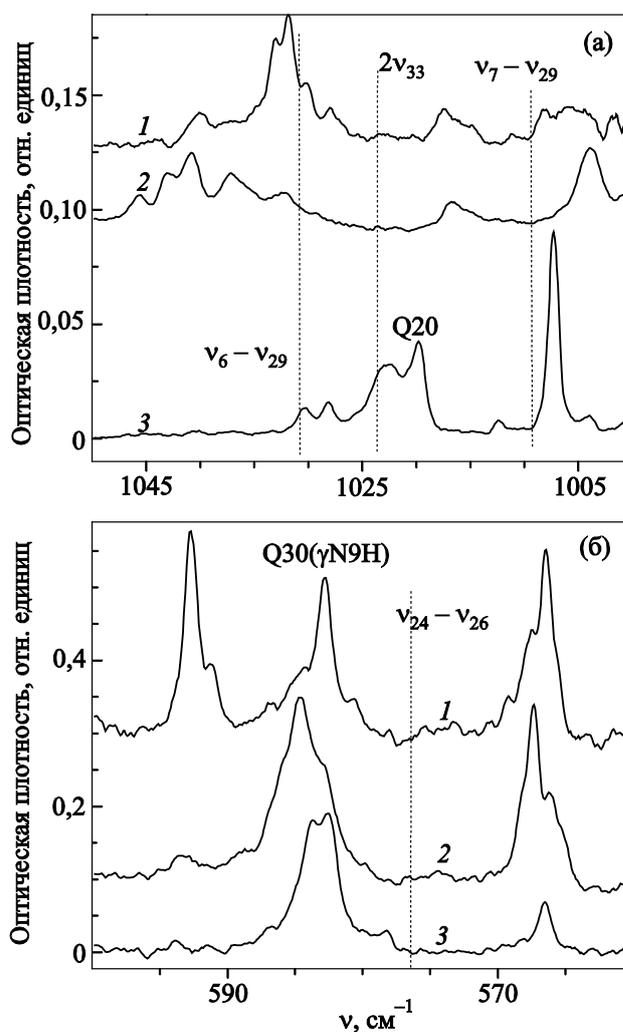


Рис. 7. ИК фурье-спектры и резонансное расщепление: плоскостного маятникового колебания  $\delta_{\text{rock}}\text{NH}_2$  (а); внеплоскостного колебания  $\gamma\text{N9H}$  в матрицах: Ar (1), Kr (2), Ne (3) (б). Пунктиром показаны частоты возможных комбинационных колебаний.

яснить резкие изменения спектрального поглощения при переходе от Ne к Ar или Kr матрице (рис. 7(а)). Такие изменения очень похожи на размытие контура полосы поглощения (от  $0,75$  до  $24$   $\text{cm}^{-1}$ ) деформационного колебания Q7 этилена в Xe матрице [31]. По аналогии с этой работой, влияние матрицы на полосы поглощения отдельных колебаний аденина может определяться взаимодействием с фоновыми колебаниями матричной решетки [31].

Наиболее интересно расщепление внеплоскостного колебания  $\gamma\text{N9H}$  (Q30). Фундаментальная мода Q30 (рис. 5(г)) в Ar матрице делится на три моды (рис. 7, кривая 1) близкой интенсивности. В Kr матрице интенсивность самой высокочастотной полосы резко падает (рис. 7, кривая 2). В Ne матрице сохраняется дублет, но доминирует одна полоса (рис. 7, кривая 3). Можно предположить, что в Ar матрице реализуется тройной

резонанс Ферми, когда с основной модой взаимодействуют два комбинационных колебания [30]. Однако в диапазон  $595\text{--}570\text{ см}^{-1}$  попадает только одно комбинационное колебание (рис. 7), удовлетворяющее требованию симметрии [30]. Поэтому недостающее комбинационное колебание невозможно получить без участия либрационных мод. Либрационные колебания примесных молекул в матричных спектрах находятся в диапазоне  $30\text{--}120\text{ см}^{-1}$  [32]. Следовательно, в образовании комбинационного колебания могут участвовать фундаментальные моды Q28 или Q32. Смена матрицы приводит к резким изменениям в спектре либраций и соответственно в картине резонанса (рис. 7). Кроме того, в матрице Ne видно падение общей интенсивности колебаний мультиплета по сравнению с Ag и Kг матрицами. Аналогичное уменьшение интенсивности внеплоскостных колебаний 5-бромурацила [17] в Ne матрицах мы наблюдали ранее. Влияние матриц на интенсивность отдельных деформационных колебаний делает диапазон с частотами ниже  $1000\text{ см}^{-1}$  малоприспособленным для поиска полос слабозаселенных таутомеров.

#### 4. Выводы

Большинство полос колебательных спектров молекул аденина, изолированных в инертных матрицах, имеет сложную мультиплетную структуру во всем спектральном диапазоне  $3600\text{--}450\text{ см}^{-1}$ . Существенное влияние на вид спектральных полос могут оказывать связи между внутримолекулярными колебаниями и фонными колебаниями матрицы. Такое взаимодействие с матрицей может вызывать спектральные эффекты, аналогичные эффектам, обнаруженным для молекул этилена [31]. В диапазоне частот ниже  $1700\text{ см}^{-1}$  заметный вклад в расщепление полос вносит резонанс Ферми.

Установлено, что для поиска характеристических колебаний редких таутомерных форм аденина наиболее «открыты» спектральные диапазоны  $3440\text{--}3310\text{ см}^{-1}$ ,  $1710\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  и  $1580\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ . Именно в этих диапазонах характеристические полосы имеют достаточную интенсивность, а мешающие полосы поглощения основного таутомера и их сателлиты отсутствуют.

Обнаружены слабые полосы поглощения, которые могут принадлежать редким таутомерам. Так, согласно расчетам, полоса  $1693\text{ см}^{-1}$  (рис. 5) может принадлежать очень интенсивному валентному колебанию  $\nu(\text{C}6 = \text{N}10)$  имино-таутомера A\_9H\_i1\_1H (рис. 1). Полосу  $1562\text{ см}^{-1}$  возможно отнести к валентным колебаниям кольца таутомера A\_7H. Однако интенсивности этих полос в экспериментальном спектре значительно превышают интенсивности, соответствующие расчетной заселенности этих таутомеров, а их присутствие в спектре обусловлено резонансом Ферми.

Показано, что для внеплоскостного колебания  $\gamma\text{N}9\text{H}$  реализуется тройной резонанс Ферми с участием либрационных мод изолированных молекул аденина.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины (грант № 0110U007895) и частично Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № 54.1/044). Автор благодарит А.М. Плохотниченко и С.Г. Степаньяна за полезные дискуссии в процессе создания статьи, а также Л.Ф. Белоуса за помощь в проведении расчетов на GRID-кластере Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины.

1. J.D. Watson and F.H.C. Crick, *Nature* **171**, 946 (1953).
2. M.D. Topal and J.R. Fresco, *Nature* **263**, 285 (1976).
3. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
4. Г.Г. Шеина, Е.Д. Радченко, Ю.П. Благой, *Докл. Акад. Наук СССР* **282**, 1407 (1985).
5. Е.Д. Радченко, А.М. Плохотниченко, Г.Г. Шеина, Ю.П. Благой, *Биофизика* **29**, 553 (1984).
6. S.G. Stepanian, G.G. Sheina, E.D. Radchenko, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **131**, 333 (1985).
7. G.G. Sheina, E.D. Radchenko, S.G. Stepanian, and Yu.P. Blagoi, *Stud. Biophys.* **114**, 123 (1986).
8. M.J. Nowak, L. Lapinski, and J.S. Kwiatkowski, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 14 (1989).
9. M.J. Nowak, L. Lapinski, J.S. Kwiatkowski, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.* **100**, 3527 (1996).
10. Chr. Plutzer, E. Nir, M.S. de Vries, and K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5466 (2001).
11. Chr. Plutzer and K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4877 (2002).
12. G.C.P. van Zundert, S. Jaeyx, G. Berden, J.M. Bakker, K. Kleinermanns, J. Oomens, and A.M. Rijs, *Chem. Phys. Chem.* **12**, 1921 (2011).
13. G.N. Ten, T.G. Burova, R.S. Shcherbakov, and V.I. Baranov, *Opt. Spectrosc.* **109**, 845 (2010).
14. W. Zierkiewicz, L. Komorowski, D. Michalska, J. Cerny, and P. Hobza, *J. Phys. Chem. B* **112**, 16734 (2008).
15. M. Hanus, M. Kabelac, J. Rejnek, F. Ryjacek, and P. Hobza, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2087 (2004).
16. S. Iizumi, S. Ninomiya, M. Sekine, and M. Nakata *J. Mol. Struct.* **1025**, 43 (2012).
17. A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].
18. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
19. A.Yu. Ivanov, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochim. Acta A* **55**, 219 (1999).
20. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochim. Acta A* **59**, 1959 (2003).
21. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].

22. A.Yu. Ivanov and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
23. A. Kovacs and A.Yu. Ivanov, *J. Phys. Chem. B* **113**, 2151 (2009).
24. A.A. Granovsky, *Firefly*, version 7.1G, <http://classic-chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (2009).
25. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
26. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
27. G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8191 (1992).
28. K. Irikura, *Program SYNSPEC*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA (1995).
29. A.Yu. Ivanov, S.G. Stepanian, and L. Adamowicz, *J. Mol. Struct.* **1025**, 92 (2012).
30. М.П. Лисица, А.М. Яремко, *Резонанс Ферми*, Наукова Думка, Киев (1984).
31. S.T. Collins, P.A. Casey, and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **88**, 7307 (1988).
32. E. Knosinger and R. Wittenbeck, *J. Mol. Spectroscopy* **105**, 314 (1984).

## The peculiarities of the vibrational spectra of adenine molecules in the matrices Kr, Ar, Ne

A.Yu. Ivanov

The FTIR spectra of adenine molecules isolated in low-temperature matrices of Kr, Ar, Ne were obtained in the range of 3800–450  $\text{cm}^{-1}$  with the resolution of 0.25  $\text{cm}^{-1}$ . The population of the main structural isomers of adenine at different evaporation temperatures were estimated by means of the quantum-mechanical calculations at the MP2 and DFT/B3LYP levels. It is established that the population of the minor isomers of adenine does not exceed the detection threshold of 0.2% at the evaporation temperature of 450 K. The influence of the matrix leads to the splitting for the majority of the absorption bands of the main isomer A\_9H. In the spectral range of 1700–450  $\text{cm}^{-1}$  the splitting of a number of deformation vibrations bands is caused by the Fermi resonance. By using DFT/B3LYP calculations and polynomial correction of frequencies of the vibrational spectra it is found that there are spectral regions most suitable to search of the most intense vibrations of the rare isomers there are at 3440–3310  $\text{cm}^{-1}$ , 1710–1680  $\text{cm}^{-1}$ , and 1580–1540  $\text{cm}^{-1}$ . It is established that a triple Fermi resonance is realized for out-of-plane vibrations  $\gamma\text{N9H}$ .

PACS: **33.15.-e** Properties of molecules;  
**33.20.-t** Molecular spectra;  
 33.20.Ea Infrared spectra.

Keywords: DNA bases, adenine, matrix isolation, Fermi resonance, FTIR spectroscopy.