#### УДК 541.14

# Многомасштабное атомистическое моделирование иерархических наноматериалов для оптических хемосенсоров<sup>1</sup>

#### А. Багатурьянц, М. Алфимов

Описан многомасштабный подход для предсказательного моделирования иерархических наноструктурированных материалов для оптических хемосенсоров. Стратегия этого подхода базируется на иерархической структуре материала, в которой ключевым элементом является супрамолекулярный рецепторный центр (СРЦ), представляющий собой молекулу органического красителя вместе с ее ближайшим окружением. Структура, стабильность и спектральный отклик конкретного СРЦ определяются с использованием методов молекулярного моделирования. Структура компонентов СРЦ рассчитывается методами квантовой химии. Возможные конфигурации СРЦ рассчитываются с использованием классического силового поля для описания межмолекулярных взаимодействий компонент СРЦ. Для расчета уточненной геометрии, относительной стабильности, требуемых спектральных свойств СРЦ и его спектрального отклика (изменений в спектрах поглощения или флуоресценции) на взаимодействие с молекулами аналитов. Свободная энергия образования супрамолекулярных комплексов (СРЦ + аналит) может быть определена методом молекулярной динамики.

#### Multiscale Atomistic Simulation of Hierarchical Nanostructured Materials for Optical Chemical Sensing

Alexander Bagaturyants, Michael Alfimov

A multiscale approach is described for predictive simulations of hierarchical nanostructured materials for optical chemical sensors. The strategy of this approach follows the hierarchical architecture of the material, in which the key element is a supramolecular receptor center (SRC) based on an organic dye molecule with its nearest environment. The structure, stability, and spectral response of a particular SRC are determined based on molecular simulation methods. The structure of the constituting SRC components is calculated by quantum chemistry. Possible configurations of the SRC are calculated using a classical force field for the calculation of intermolecular interactions of the SRC components. Quantum-chemical methods are used again to calculate the refined geometry, relative stability, required spectral properties of the SRC, and its spectral (absorption or fluorescence) response to interaction with analyte molecules. The free energy of formation for supramolecular complexes SRC+analyte can be determined using molecular dynamics.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Русская версия обзора, который выходит в свет на английском языке в издании Chemical Sensors: Simulation and Modeling Volume 4: Optical Sensors, Edited by Ghenadii Korotcenkov, Momentum Press, 2013, pp. 1–38. Публикуется с разрешения издательства Momentum Press.

Многомасштабное атомистическое моделирование иерархических наноматериалов для оптических хемосенсоров

А.А. Багатурьянц, М.В. Алфимов Центр фотохимии Российской академии наук, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7А, кор.1.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Оптический хемосенсор, использующий молекулярное распознавание молекул-аналитов, основан на эффекте изменения оптических свойств молекулыиндикатора при ее взаимодействии с аналитом. Молекула-индикатор обычно представляет собой молекулу красителя (или другого вещества, обладающего специфическими спектральными свойствами). В таком случае, материал оптического хемосенсора должен содержать молекулы-индикаторы, а сигналом сенсора является изменение его оптических свойств (положений полос и интенсивностей спектра флуоресценции) при взаимодействии с данным аналитом. Такое изменение оптических свойств молекулы или более сложной (молекулярной, супрамолекулярной, наноразмерной и т.д.) системы будем также называть ее оптическим откликом. Тогда аналитическим сигналом сенсора будет оптический отклик сенсора на взаимодействие с газом, содержащим некоторую концентрацию данного аналита [1–8].

Оптические хемосенсоры широко применяются в экологическом контроле, биомедицинских целях и в промышленности для контроля воздушной среды производственных помещений. Имеется обширная литература, посвященная оптическим хемосенсорам, их дизайну, принципам устройства и действия, практической реализации и применениям, включая монографии, главы в книгах и обзорные статьи (см., например, [9-11]).

Первые работы, в которых появился термин "оптический хемосенсор" восходят к середине 80-х годов. [12,13]. Несколько позже появились работы, в которых было предложено использование красителей и нанотехнологий для создания оптических хемосенсоров [14,16]. Использование матрицы элементов оптических хемосенсоров на основе флуоресцентных частиц, приготовленных путем иммобилизации флуоресцентного красителя на поверхности микро- или наночастицы (например, полимерной, керамической, или металлической) также обсуждалось в литературе начиная с конца 90-х [17,18] и до настоящего времени [19].

За последние три десятилетия число исследований в области оптических хемосенсоров росло довольно быстро. Доступность недорогих миниатюрных оптоэлектронных источников света и детекторов и потребность в сенсорах, способных детектировать разнообразные аналиты одновременно (особенно, в области биологических и медицинских применений) являются главными факторами, определяющими современный интерес исследователей к подобным разработкам [10-21].

Комбинируя различные красители, частицы (их материал, структуру и размер)

и методы иммобилизации, можно создавать самые разнообразные сенсорные материалы на основе красителей, иммобилизированных на наночастицах. Как сам индикаторный краситель, так и поверхность наночастицы могут быть химически модифицированы для того, чтобы подстроить функциональные характеристики материала по отношению к данному аналиту или группе аналитов. Кроме того, иммобилизация индикаторного красителя на поверхности наночастицы существенно снижает время отклика и релаксации материала [2,22].

Отклик сенсорного материала на данный аналит представляет собой результат сложных взаимодействий в системе аналит/индикатор/носитель[3]. Для того чтобы оптимизировать сенсорные свойства таких материалов, необходимо подобрать большое число экспериментальных параметров [2 - 23].

В связи с разнообразием летучих химических соединений, образующихся в природных и естественных и техногенных процессах, возникает проблема разработки и создания материалов и устройств для детектирования и мониторинга химических соединений, которые были бы сопоставимы с обонятельной системой живых организмов. Необходимо обеспечить научный базис для разработки и изготовления систем мониторинга для любого возможного набора летучих соединений.

Один из возможных подходов к решению поставленной проблемы может быть основан на идентификации химического соединения по оптическому сигналу при использовании материалов, которые изменяют свои оптические свойства при взаимодействии с химическими соединениями. Сложные смеси летучих химических соединений можно детектировать только с использованием матричных систем, составленных из набора различных чувствительных элементов.

Материалы, обладающие широким спектром различных заданных оптических хемосенсорных характеристик, могут быть созданы и использованием единого подхода к иерархическому дизайну наноструктурированных материалов. Дизайн и изготовление таких материалов включает несколько последовательных стадий. Сначала для данного набора аналитов конструируется специальный набор супрамолекулярных рецепторных центров. Такие рецепторные центры содержат поглощающие или флуоресцентные индикаторные молекулы и могут эффективно взаимодействовать с аналитами (например, посредством взаимодействий "гостьхозяин"). Супрамолекулярные рецепторные центры могут либо создаваться непосредственно на органической или неорганической наночастице, либо иммобилизироватся на ней. В окончательном виде материал производится путем сборки (самосборки) таких модифицированных наночастиц в микроструктуры (ансамбли наночастиц), которые, в свою очередь, являются элементами хемосенсорной матрицы (хемочипа)[6].

Предсказательное моделирование свойств наноструктурированных материалов имеет большое значение для разработки чувствительных и селективных Компьютерное оптических хемосенсоров. моделирование конструируемого устройства может помочь найти оптимальные технологических значения параметров, оптимизировать структуру и максимизировать чувствительность сенсорного материала. В частности, многомасштабный подход хорошо применим к моделированию оптических хемосенсоров. В многомасштабном подходе при моделировании на каждом уровне масштаба используются методы и приближения, подходящие именно для этого уровня, а результаты моделирования структуры и свойств материала, полученные на более низком уровне масштаба, используются как входные данные на следующем, более высоком уровне расчета[6].

Начало использования многомасштабного подхода для предсказательного атомистического моделирования материалов и, в особенности, функциональных материалов датируется концом 90-х годов (см., например, [24,25]), и эти исследования дали толчок многочисленным публикациям на эту тему в последние годы (см. недавний обзор [26]). В действительности, работы, в которых использовался многомасштабный атомистический подход, публиковались и значительно раньше. Так, в наших ранних работах методы молекулярной механики и Монте-Карло комбинировались с полуэмпирическими методами квантовой химии для расчета формы линии полосы поглощения некоторых органических хромофоров [27–31]. Интегрированный многомасштабный подход, в котором результаты неэмпирических квантово-химических расчетов использовались в кинетическом методе Монте-Карло, был нами применен в ряде работ к атомистическому моделированию процессов осаждения полупроводниковых пленок из газовой фазы (см. обзоры [32–34]).

В данном обзоре рассмотрены исследования, проводившиеся в ЦФ РАН в последние годы, по применению многомасштабного атомистического подхода к предсказательному моделированию иерархических наноструктурированных функциональных материалов для оптических хемосенсоров.

## 2. ИЕРАРХИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ: ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И ОРГАНИЗАЦИИ; ПОСТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛА ПО ПРИНЦИПУ "СНИЗУ-ВВЕРХ"

### 2.1. ИЕРАРХИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛА НАНОФОТОНИКИ И ИХ СЕНСОРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Создание и использование иерархического наноструктурированного материала может улучшить чувствительность и селективность оптического хемосенсора. Такой материал имеет очень большую поверхность, что обеспечивает эффективное взаимодействие аналита с рецепторными центрами, легкое проникновение аналита в материал, а также возможность направленного конструирования архитектуры материала на всех уровнях.

Разработка и оптимизация таких сложных устройств, как оптические хемосенсоры, требует решения ряда серьезных физико-химических проблем. Поэтому, компьютерное моделирование конструируемого устройства является крайне важным для подбора необходимых параметров, оптимизации структуры устройства и максимизации чувствительности сенсора.

В многомасштабном подходе расчеты на каждом уровне масштаба

производятся с использованием методов и приближений, подходящих для данного уровня, а результаты моделирования, полученные на более низком уровне, передаются на более высокий уровень в качестве входных данных. В свою очередь, результаты, полученные на более высоком уровне масштаба, передаются на более низкий уровень для уточнения расчета важнейших функциональных свойств (спектральных и флуоресцентных свойств в случае материалов для оптических хемосенсоров) с учетом реальной структуры материала, смоделированной на более высоком уровне масштаба. Такой прием позволяет значительно расширить возможности более строгих, квантово-механических методов расчета для их применения к системам большего размера.

Чувствительный слой оптического хемосенсора представляет собой упорядоченную систему наноразмерных частиц (от 200 нм до 2 мкм в диаметре), содержащих супрамолекулярные рецепторные центры (молекулы красителя). Упорядоченные ансамбли образуются из тонких пленок или микрокапель раствора с использованием процесса самосборки наночастиц. Технологии самосборки основаны на самоорганизации множества наночастиц в ансамбль наноструктур в диссипативной системе. Размер наночастиц, составляющих сенсорный слой, лежит в области длин волн видимого света или ближнего ИК диапазона. В процессе самоорганизации таких частиц может формироваться многослойная гранецентрированная кубическая структура с плотной упаковкой. Такая структура имеет постоянную решетки порядка размера составляющих ее наночастиц.

Если при этом частицы имеют достаточно правильную форму и одинаковый размер, то такая система будет работать как фотонный кристалл для электромагнитного излучения с длиной волны порядка периода решетки в структуре. В данном случае диапазон длин волн видимого света совпадает с характерным размером частиц и является рабочим для химических оптических сенсоров, поэтому эффекты, связанные с наличием фотонного кристалла, необходимо учитывать при разработке геометрии и подборе параметров оптического хемосенсора[6,7]

Иерархическая структура материалов и устройств позволяет использовать для их производства нанотехнологии, основанные на самосборке молекул и наноструктур по принципу "снизу-вверх". В основе подобного функционального материала лежит функциональная органическая молекула, которая входит в состав супрамолекулярного комплекса, встроенного в наночастицу. Наноматериал образуется из таких наночастиц посредством процесса самосборки.

Принцип иерархического дизайна является довольно общим и может быть положен в основу дизайна наносистем различного типа, включая и неорганические наносистемы. Предсказательное многомасштабное моделирование структуры и свойств иерархических наноматериалов основано на согласованном использовании атомистических и континуальных (феноменологических) методов. Такой подход может быть использован для разработки хемосенсоров, микрочипов, органических светоизлучающих диодов, квантовых точек, и т.д. [4]



Рис. 1. Иллюстрация иерархически построенного наноструктурированного материала для оптического хемосенсора: (а) массив сенсорных элементов; (б) организованный ансамбль наночастиц, несущих рецепторные центры; (в) наночастица с молекулой органического красителя, адсорбированной на ее поверхности и образующей рецепторный центр; и (г) молекула индикаторного красителя (Нильского Красного), которая придает функциональные свойства сенсорному материалу.

Ha Рис. 1 схематически представлена структура иерархического наноструктурированного материала для оптического хемосенсора. Органическая "индикаторная молекула" (молекула красителя Нильского Красного на рисунке) лежит в основе конструкции сенсорного материала. Именно она отвечает за генерацию оптического сигнала при взаимодействии материала с аналитом. Таким образом, индикаторная молекула придает сенсорному материалу его главные функциональные свойства. индикаторная молекула вместе с ее локальным окружением образует "рецепторный центр". Локальное окружение может быть выбрано таким образом, чтобы усилить сенсорный сигнал и улучшить его избирательность. Рецепторные центры располагаются на поверхности или в объеме частиц (наночастиц), а сами наночастицы собираются в организованную структуру (которая может, в частности, обладать свойствами фотонного кристалла) [6,7] Флуоресцентные оптические хемосенсоры, в которых выходным сигналом является изменение флуоресцентных свойств сенсорного материала, принадлежат к числу наиболее перспективных, вследствие высокой чувствительности флуоресцентного сигнала к различным агентам и, как следствие, возможности детектирования крайне низких концентраций аналитов [35]. При разработке сенсоров необходимо знать заранее наиболее важные свойства материала, такие как энергии взаимодействия аналитов с рецепторным центром и изменения спектральных свойств вследствие этого взаимодействия. Такие свойства материалов могут быть предсказаны с использованием компьютерного моделирования.

### 2.2. ИЕРАРХИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ МАСШТАБОВ И СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ

Оптические хемосенсоры, использующие молекулярное распознавание

основаны на эффекте изменения оптических свойств молекул аналитов, индикаторной молекулы при ее взаимодействии с аналитом. Индикаторная молекула обычно представляет собой молекулу красителя (или другого вещества, обладающего подходящими спектральными свойствами). Следовательно, материал оптического хемосенсора содержит индикаторные молекулы, а сигнал сенсора свойств представляет собой изменение его оптических (положения И интенсивностей спектральных полос) при его взаимодействии с аналитом. Такое оптических свойств молекулы или более сложной изменение системы (супрамолекулярной, наноразмерной и т.д. системы) будет также называться ее оптическим откликом. Наконец, оптический отклик сенсора при его взаимодействии с газом, содержащим некоторую концентрацию данного аналита, будет служить в качестве его аналитического сигнала.

Использование иерархически построенного, наноструктурированного материала усиливает чувствительность и повышает селективность оптического хемосенсора. Такой материал обладает очень большой эффективной поверхностью, которая обеспечивает наиболее эффективное взаимодействие аналита с рецепторными центрами, легкость проникновения аналита в материал и возможность конструирования архитектуры материала на всех уровнях масштаба.

# 2.3. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ХЕМОСЕНСОРОВ. ОТ МОЛЕКУЛЫ К СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОМУ ЦЕНТРУ, К НАНОЧАСТИЦЕ И К НАНОМАТЕРИАЛУ

На низшем, молекулярном уровне индикаторная молекула является основным сенсорным элементом такого материала. Выбор индикаторной молекулы определяется ее способностью (селективно) взаимодействовать с молекулой аналита и ее способностью (селективно) изменять свои оптические свойства (в первую очередь, интенсивность флуоресценции) при этом взаимодействии. Предполагается, что такой выбор может быть сделан на основе имеющихся данных о химической природе и физических оптических свойствах известных красителей и других светопоглощающих или светоиспускающих соединениях.

На следующем, супрамолекулярном уровне предполагается создание ("конструирование") супрамолекулярного рецепторного центра. Супрамолекулярный рецепторный центр (СРЦ) включает индикаторную молекулу и ее ближайшее окружение. Это окружение (архитектура СРЦ) выбирается (конструируется) таким образом, чтобы оптимизировать взаимодействие между молекулой аналита и СРЦ, максимизировать селективность этого взаимодействия и как можно более усилить оптический отклик сконструированного таким образом СРЦ.

На более высоком, наноразмерном уровне создается наночастица, содержащая СРЦ на своей поверхности или в ее объеме. Предполагается, что известны структура как самой наночастицы, так и ее поверхности. Построение сенсорного

материала из наночастиц обеспечивает увеличение поверхности материала, доступной для аналитов, легкое проникновение молекул аналита к рецепторным центрам, а также возможность создания специальной структуры (архитектуры) материала с наилучшими условиями для рассеяния (или поглощения) света, например, путем создания фотонной решетки.

На следующем иерархическом, микро уровне образуется двух- или трехмерный ансамбль однородных наночастиц, упорядоченных некоторым образом. Этот ансамбль содержит индикаторные молекулы только одного определенного типа. Индикаторные молекулы этого типа характеризуются определенным значением отклика на определенную молекулу аналита. Именно такой ансамбль и составляет основу конструируемого материала для оптических хемосенсоров. Из набора таких ансамблей можно построить массив (матрицу) ансамблей. Такая матрица представляет собой основной сенсорный элемент оптического хемосенсора, рассматриваемого как устройство (макро уровень). Каждый элемент (А<sub>i</sub>) такой матрицы может характеризоваться своей собственной величиной отклика (S<sub>i</sub>) на взаимодействие с определенной молекулой аналита. Анализ всей совокупности откликов  $\{S_i\}$  от каждого элемента матрицы при ее взаимодействии с данной многокомпонентной газовой смесью позволяет получить информацию о составе смеси и о концентрациях заданных аналитов в смеси.

Основной задачей многомасштабного моделирования является предсказание и конструирование структуры материала и его отклика на каждом уровне масштаба. Результаты моделирования на каждом уровне переносятся на следующий уровень и, многомасштабного (многоуровневого) таким образом, реализуется схема моделирования. Эта схема соответствует конструированию материала снизу-вверх. В действительности, эта схема включает и некоторые обратные связи между различными уровнями, когда результаты высшего уровня используются для уточнения результатов нижнего уровня моделирования (подход "сверху-вниз"). Такой комбинированный подход (снизу-вверх/сверху-вниз) широко используется моделирования и теоретического предсказания структуры и свойств для наноматериалов для широкого спектра различных применений (оптические хемосенсоры, светоизлучающие и фотовольтаические материалы; материалы для фотонных кристаллов; среды оптической памяти; и т.д.)

Основная особенность такого многомасштабного подхода состоит в том, что моделирование стартует, начиная с самого низшего, молекулярного уровня, с использованием атомистических неэмпирических (первопринципных) методов, основанных на фундаментальных законах атомных и молекулярных взаимодействий. На каждом следующем уровне результаты предыдущего уровня используются как входные параметры, причем моделирование основывается на физических моделях и методах, специально разработанных для соответствующих временных и пространственных масштабов.

В соответствии со сказанным выше, многомасштабный подход к моделированию оптических материалов должен включать четыре основных уровня: молекулярный уровень (1–2 нм), супрамолекулярный уровень (2–10 нм), уровень наночастиц (10–200 нм) и уровень ансамблей наночастиц (10–50 мкм), см. Рис. 2.

Сигнал, генерируемый оптическим хемосенсором для детектирования аналита (или набора аналитов) представляет собой изменение оптических характеристик (как правило, спектров люминесценции) сенсорного материала при его взаимодействии с аналитом. Это изменение должно определяться специальным детектором. Характеристики сгенерированного сигнала и, следовательно, его интенсивность и селективность определяются физическими параметрами и процессами на каждом иерархическом уровне. Поэтому соответствующие физические характеристики должны моделироваться на каждом иерархическом уровне материала.



Рис. 2. Иерархические уровни функционального материала для применений в нанофотонике.

# ИЕРАРХИЯ АТОМИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИЕРАРХИИ МАСШТАБОВ

В последнее время методы многомасштабного моделирования широко применяются для описания и предсказания свойств самых разнообразных наноразмерных и наноструктурированных систем и материалов, а также связанных с ними процессов (см. обзоры и сборники статей [34-46]).

Квантово-химические или квантово-механические методы моделирования применяются к относительно небольшим атомно-молекулярным системам. Они предсказывают правильную структуру молекул и супрамолекулярных систем, позволяют оценить их оптические, электронные, механические, колебательные, химические и другие свойства. Эти методы, таким образом, применимы на первых двух масштабах: молекулярном и супрамолекулярном. Квантово-механические неэмпирические (первопринципные) методы и программы существенно различаются в зависимости от того, предназначены они для расчетов конечных (молекулярных или кластерных) систем («молекулярные» методы) или для расчета бесконечных периодических систем («твердотельные» методы).

В кластерном подходе поверхность наночастицы моделируется конечным атомным кластером, который выбирается так, чтобы все атомы, входящие в состав рецепторного центра (т.е., индикаторная молекула и ее ближайшее окружение), попали бы в состав кластера. В большинстве типичных случаев число атомов в рецепторном центре не превышает предел, приемлемый для квантово-механических расчетов.

В периодическом (твердотельном) подходе поверхность наночастицы моделируется кристаллической пластиной, бесконечной и периодической в двух измерениях, но обладающей конечной (наноразмерной) толщиной в третьем измерении (так называемое, приближение повторяющейся пластины [47]). Для того, чтобы обеспечить полную трехмерную периодичность (что необходимо для применения твердотельных методов, в которых используется базис плоских волн), пластина периодически повторяется в третьем направлении таким образом, чтобы две соседних пластины были разделены вакуумным промежутком конечной толщины (более подробное описание модели повторяющейся пластины можно найти в монографии [48]).

Следует заметить, однако, что в последнее время многие молекулярно ориентированные программы включают возможности расчета периодических систем, тогда как твердотельные программы допускают возможность расчета молекулярных систем.

Для молекулярных (и супрамолекулярных) систем большего размера можно использовать полуэмпирические методы квантовой химии, основным недостатком которых является то, что их результаты существенно зависят от их параметризации. Возможность использования полуэмпирических методов включена в настоящее время И В большинство неэмпирических программных пакетов. Также основанные привлекательны методы моделирования, на использовании классических силовых полей (методы молекулярной механики, ММ), приближенно описывающих основные закономерности квантовых взаимодействий между атомами в молекулах и между молекулами. Такие поля позволяют описывать системы, содержащие порядка 1000 и более атомов.

Для предсказания структуры и свойств многочастичных молекулярных, полимерных и других наноразмерных объектов применяют современные вычислительные методы статистической физики. Это – в первую очередь, методы молекулярной динамики (МД) и методы Монте-Карло (МК), основанные, главным образом на использовании классических силовых полей. Эти методы можно использовать в случае второго и третьего пространственных масштабов, т.е. в случае супрамолекулярных и наноразмерных систем. И та и другая группа методов используется как для предсказания структуры материалов, так и для описания кинетических процессов, протекающих в соответствующих пространственновременных масштабах (см., например, [26,49]]).

Применение методов МД и МК позволяет максимально приблизить теоретические модели к описанию структуры, в том числе, аморфной, реального наноструктурированного материала. Кроме того, эти методы можно использовать для моделирования как различных физико-химических процессов в таком материале, нанотехнологических процессов получения так И новых наноструктурированных веществ (материалов). Для учета влияния среды используют как континуальные, так и молекулярные модели.

В методе МК термические флуктуации в многочастичной системе моделируются с использованием случайной выборки. После ее постепенной пошаговой модификации результат сходится к Больцмановскому распределению динамических переменных. Правила эволюции этой вычислительной схемы обеспечиваются алгоритмом Метрополиса [50,51]. Такая процедура обеспечивает регулярную сходимость вычислительного процесса к равновесному ансамблю конфигураций системы, который далее используется для вычисления средних значений различных величин.

Обе методики, МД и МК, позволяют, в принципе, при достаточных вычислительных усилиях, получить детальную и достоверную информацию о структуре сложных нежестких систем. Однако они трудоемки. Особенно больших вычислительных ресурсов требует процедура термодинамического интегрирования [50,51], которая используется для расчета энергий Гиббса, необходимых для оценки различных констант связывания. Если система действительно велика, необходимые вычислительные усилия могут оказаться непомерными.

В настоящее время существует и ряд интегрированных программных пакетов, ориентированных на расчеты свойств наноматериалов на основе атомистического подхода. Такие комплексы, как правило, коммерческих программ обычно включают разнообразные прикладные программы, предназначенные для моделирования кристаллических и молекулярных материалов, биологических объектов, растворов и т.д., и базируются на хорошо разработанном графическом интерфейсе. Информацию о всевозможных специализированных программах и программах общего назначения, как коммерческих, так и некоммерческих, проще всего найти в Интернете.<sup>2</sup>

Эффективное использование атомистического моделирования может существенно сократить затраты времени и средств на разработку наноматериалов с желаемыми свойствами. Как правило, на структуру и свойства подобных материалов накладываются различные требования, и применение атомистического моделирования необходимо, чтобы осуществить наилучшую реализацию таких требований. Так, например, во многих случаях супрамолекулярные комплексы, то есть межмолекулярные комплексы, образованные двумя или более молекулами, или молекулярными фрагментами наночастицы, являются главными структурными большинство практически элементами, определяющими важных свойств

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\_modelling, http://en.wikipedia.org/wiki/List of software for nanostructures modeling

наноматериала. Определение возможных конфигураций и структур супрамолекулярных комплексов, образующихся в случае данных молекул, и оценка их стабильности и интересуемых свойств являются одними из важнейших задач атомистического моделирования в области направленного конструирования наноматериалов определенного функционального назначения.

Одна из основных проблем, возникающих при определении возможных супрамолекулярных комплексов, связана с необходимостью конфигураций исчерпывающего поиска в конфигурационном пространстве супрамолекулярного комплекса. Если положения связывания молекул четко определены или их структура относительно проста, такой поиск может быть достаточно быстро выполнен вручную с использованием средств молекулярной визуализации и молекулярного редактора. В общем случае, однако, число возможных конфигураций супрамолекулярного комплекса становится очень большим (например, в случае, когда рассматривается структура молекулы красителя на поверхности наночастицы силикагеля или полистирола). В этом случае требуются специальные методы для поиска и отбора наиболее стабильных супрамолекулярных конфигураций. С этой целью используются различные варианты алгоритмов глобальной оптимизации [52], в которых глобальный минимум потенциальной энергии супрамолекулярного комплекса находят с использованием классических силовых полей [53]. Использование для этих целей генетического алгоритма в комбинации с классическим силовым полем для расчета межмолекулярных взаимодействий между компонентами супрамолекулярного комплекса было также предложено и вычислительной объем [8]. Поскольку реализовано в программе конфигурационного пространства растет экспоненциально с числом степеней свободы, для глобальной оптимизации следует выделить только наиболее существенные переменные. Так, для жесткой молекулы в качестве этих переменных могут быть координаты вектора, соединяющего центр инерции одной молекулы с центром инерции другой, а также три эйлерова угла, характеризующие их взаимную ориентацию. Однако если молекулы должны принять определенную конформацию для образования супрамолекулярного комплекса, необходимо учесть и их внутренние степени свободы. В некоторых случаях использование силовых полей для расчета потенциальной энергии при глобальной оптимизации может приводить к неточностям, как в геометрии, так и в относительных энергиях различных конфигураций супрамолекулярного комплекса. В частности, геометрия сопряженных ароматических колец, обычно присутствующих в красителях, может искажаться в расчетах с использованием силовых полей.

Для того, чтобы уточнить полученную геометрию, следует использовать методы квантовой химии. Эти методы позволяют рассчитать геометрию супрамолекулярного комплекса и его важные свойства (спектры поглощения и люминесценции, дипольный момент, поляризуемость и т.д.) из первых принципов. Поскольку квантово-химические расчеты требуют значительных вычислительных ресурсов, такие расчеты могут быть использованы для оптимизации локальной геометрии супрамолекулярного комплекса. При этом структуры, полученные глобальной оптимизацией, следует использовать как стартовые геометрии для

оптимизации локальной геометрии. Для супрамолекулярных комплексов, состоящих из нескольких сотен атомов, для локальной оптимизации геометрии можно использовать различные варианты методов теории функционала плотности (DFT) [54-58].

Энергия взаимодействия наиболее важных фрагментов супрамолекулярного комплекса может быть рассчитана с использованием более точных методов учета электронной корреляции, использующих волновые функции, таких как теория возмущений Меллера – Плессетта ([59], наиболее современный обзор применений теории возмущений Меллера – Плессетта к расчетам больших молекулярных систем дан в [60]) и теория связанных кластеров [61–63].

После определения структуры низших по энергии конфигураций супрамолекулярного комплекса следует оценить их температурную стабильность. Свободная энергия образования комплекса,  $\Delta G_b$ , которая может быть оценена путем моделирования методом Монте-Карло или методом молекулярной динамики, является мерой относительной стабильности супрамолекулярного комплекса. Эти методы позволяют усреднить геометрию (и некоторые другие свойства) супрамолекулярного комплекса по микросостояниям с учетом температуры и рассчитать  $\Delta G_b$  супрамолекулярного комплекса из траектории, полученной методом МД или МК, с использованием процедуры термодинамического интегрирования Поэтому, [64] или гармонического анализа [65]. при моделировании супрамолекулярных структур необходимо использовать иерархический подход, в котором методы атомистического моделирования различного уровня используются для описания структур соответствующего пространственного масштаба.

- 4. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: ВВЕРХ ПО ЛЕСТНИЦЕ
- 4.1. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УРОВЕНЬ: РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ГАЗОФАЗНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ АНАЛИТОВ И ПРОСТЫМИ МОДЕЛЯМИ СУБСТРАТОВ

В соответствии с общей стратегией иерархического дизайна наноструктурированных материалов для оптических хемосенсоров, индикаторные молекулы красителя адсорбируются на поверхности наночастицы (которая используется в качестве субстрата). Подобные наночастицы собираются в сенсорный слой (сенсорный материал), который может быть использован для построения сенсорного массива (подробности см.в [2-8, 22, 23]. Индикаторная молекула красителя вместе с ее локальным окружением образует функциональный супрамолекулярный рецепторный центр, чьи свойства зависят как от самого индикаторного красителя, так и от его окружения. Взаимодействие молекулы аналита с супрамолекулярным центром генерирует оптический отклик материала. Поэтому рациональный подход к дизайну материала для оптического хемосенсора должен базироваться на рассмотрении межмолекулярного взаимодействия между аналитами, индикаторами и матрицами [23].

В общем случае, следует учитывать взаимодействия всех типов между этими компонентами. Можно полагать, что возможность детектирования аналита данным индикатором зависит от характера и силы взаимодействия между молекулами аналита и индикатора. Для успешного детектирования малых концентраций аналита в газовой фазе это взаимодействие должно быть сильнее, чем взаимодействие аналита с с субстратом. В качестве первого шага обширного исследования было рассмотрено взаимодействие некоторых малых молекул (возможных аналитов) с субстратами: полистиролом И аморфным кремнеземом И с молекулой индикаторного красителя акридинового ряда с использованием упрощенных молекулярных моделей субстрата и индикаторного красителя [66]. Только основной активный поверхностный центр (в случае субстратов) или фрагмент (в случае молекулы красителя), ответственный за взаимодействие с молекулами аналитов, включали в эти модели.

Главной целью работы было определить характер взаимодействия и оценить энергию взаимодействия между между адсорбированной молекулой, с одной стороны, и субстратом или индикаторным красителем, с другой. Подобные упрощенные модели применялись много лет тому назад при моделировании взаимодействий на границах раздела полиен/графит и полимер/полимер [67,68], а также относительно недавно при моделировании взаимодействий между нитрильными, ароматическими и олефиновыми полимерами и поверхностью кремнезема [69].

Молекула этилбензола (Рис. 3а) была выбрана как простейшая модель полистирола, которая включает его главные элементарные фрагменты (фенильное кольцо и алкильную цепь) и представляет собой элементарное звено его полимерной цепи. Молекула силанола (Рис. 3б) была выбрана как простейшая модель силанольной группы на поверхности силикагеля. Молекула акридина (Рис. 3в) была взята как основной фрагмент акридинового красителя, ответственный за взаимодействие с молекулами аналитов.



Рис. 3. Молекулы, выбранные в качестве упрощенных моделей субстратов: (a) этилбензол, (б) силанол и (в) акридин.

Формальдегид, ацетальдегид, аммиак, метиламин, метанол, этанол, ацетон,

бензол, ацетонитрил, этилацетат, хлороформ и тетрагидрофуран были рассмотрены в качестве аналитов. Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием приближения DFT-D, реализованного в программе ORCA [70]. В этом подходе учитывается эмпирическая поправка на дисперсионные взаимодействия [71–74]. За подробным описанием деталей расчета мы отсылаем читателя к оригинальной публикации.

Рассчитанные длины коротких контактов в этих комплексах были использованы для анализа соответствующих способов координации, тогда как энергии взаимодействия были использованы для анализа сравнительных возможностей детектирования в газовой фазе малых молекул, рассмотренных в качестве аналитов, с использованием акридинового красителя, адсорбированного на поверхности полистирола или аморфного кремнезема, в качестве индикаторной молекулы.

Было показано, что большинство комплексов рассмотренных аналитов с этилбензолом имеет структуру "стэкингового" типа, в которой молекула аналита располагается над плоскостью фенильного кольца. Единственным исключением является комплекс с аммиаком, в котором предпочтительным оказывается латеральный тип координации. Напротив, все комплексы с силанолом и большинство комплексов с акридином имеет латеральную структуру образованную посредством H-связи либо типа Si–O–H...X с силанолом (X – гетероатом молекулы аналита) либо типа H(аналит)...N(акридин) с акридином.

Доступные экспериментальные данные по теплотам адсорбции на полистироле и на аморфном силикагеле в сравнении с результатами расчета энергий взаимодействия для некоторых из рассмотренных аналитов показывают, что адсорбированные молекулы могут взаимодействовать одновременно с более, чем одной поверхностной группой. Рассчитанные энергии взаимодействия показывают, что красители акридинового ряда адсорбированные на полистироле или аморфном кремнеземе не являются перспективными индикаторными молекулами для детектирования ацетона и ацетонитрила. Для всех остальных молекул аналитов полистирол может рассматриваться как подходящий субстрат для акридинового красителя, взятого в качестве индикатора. Наконец, аморфный кремнезем может служить подходящим субстратом для акридиновых красителей в качестве молекулярного сенсора при детектировании метанола, этанола, бензола. этилацетата и хлороформа. Свойства наночастиц, используемых в хемосенсорном материале, могут быть улучшены путем повышения степени покрытия наночастиц молекулами индикаторного красителя.

# 4.2. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УРОВЕНЬ: РАСЧЕТЫ МЕТОДАМИ DFT КРАСИТЕЛЯ 9-ДИФЕНИЛАМИНОАКРИДИНА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С МОЛЕКУЛАМИ АНАЛИТОВ

В более сложной модели квантово-химические расчеты были выполнены для реальной функциональной молекулы флуоресцентного красителя 9дифениламиноакридина (9-ДФАА) с целью изучить его взаимодействия с молекулами аналитов и влияние этих взаимодействий на спектры поглощения и испускания красителя [75,76]. Данный краситель принадлежит к ряду 9аминоакридиновых красителей и был впервые синтезирован и изучен в Центре фотохимии РАН [77].

Данный краситель проявляет выраженные сольватохромные свойства [78] и поэтому является перспективным для использования в молекулярных флуоресцентных сенсорах для детектирования полярных органических молекул [23]. Важным свойством этого красителя является то, что первая интенсивная полоса в спектрах поглощения и флуоресценции лежит в видимом спектральном диапазоне. Это существенно упрощает детектирование, так как для этого диапазона известно много детекторов, как природных (человеческий глаз), так и искусственных (фоточувствительные элементы).

На основе экспериментальных данных было предположено, что наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены специфическими межмолекулярными взаимодействиями в комплексах, образующихся между молекулами 9-ДФАА и одной или несколькими молекулами аналита. Однако, природа этих специфических взаимодействий и структура образующихся комплексов не могли быть выяснены на основе экспериментальных спектральных данных.

Теоретические расчеты были выполнены для комплексов состава 1 : 1, образованных молекулами типичных летучих аналитов и 9-ДФАА, и были проанализированы результирующие изменения спектров поглощения и флуоресценции. В качестве аналитов были рассмотрены полярные молекулы (метанол, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран, аммиак, формальдегид и ацетальдегид), бензол включили в рассмотрение как простой пример неполярного аналита.

Выбор адекватного метода для расчета энергий электронных переходов и для оптимизации геометрии представляет собой одну из наиболее серьезных проблем в квантово-химических расчетах спектров. Для достаточно больших молекулярных систем, таких как рассматриваемые системы, наиболее распространенный выбор это теория функционала плотности с зависимостью от времени (TDDFT) с различными функционалами. Пренебрежение эффектами электронной корреляции в приближении конфигурационного взаимодействия с учетом только однократно возбужденных конфигураций (CIS) приводит к неправильному порядку энергий низших возбужденных состояний [75]. Приемлемое описание возбужденных состояний было достигнуто при использовании TDDFT с гибридными функционалами, в частности, функционала РВЕО, который был рекомендован для расчетов электронных спектров красителей [79], в комбинации с базисным набором 6-31G(d,p). Для систем в основном электронном состоянии оптимизация геометрии была выполнена методом DFT с тем же самым функционалом и с тем же самым базисным набором. Все расчеты были выполнены с помощью программы Firefly [80], тогда как программа GAMESS-US [81] была использована для оптимизации геометрии в возбужденном состоянии методом TDDFT.

Рассчитанная структура молекулы 9-ДФАА в основном электронном состоянии показана на Рис. 4а. Угол вращения почти планарной амино группы по отошению к акридиновому фрагменту составляет 66°. Фенильные кольца дифениламино группы повернуты на 33° в плоскости атома N.



Рис. 4. Структура 9-ДФАА в (а) основном и (б) возбужденном S1 состояниях; атомы С и Н показаны светлыми кружками, а атомы N – темными.

Согласно расчетам, все рассмотренные молекулы аналитов (метанол, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран, бензол, аммиак, формальдегид и ацетальдегид) могут образовывать с 9-ДФАА комплексы двух типов: комплексы с латеральной структурой и комплексы со стэкинговой структурой.

В качестве типичного примера на Рис. 5 показаны латеральная и стэкинговая структуры комплекса 9-ДФАА/метанол. В латеральных комплексах молекула аналита расположена примерно в плоскости акридинового фрагмента 9-ДФАА со стороны атома N. Молекула аналита взаимодействует с атомом N посредством Н-связи типа Н…N (X =O, C). Если молекула аналита содержит электроотрицательный атом (О или N), возникает дополнительный контакт между этим атомом и одним из положительно заряженных атомов H акридинового фрагмента. В комплексах со структурой стэкингового типа молекула аналита расположена над плоскостью акридинового фрагмента. Подобно латеральным комплексам, в стэкинговых комплексах имеются короткие контакты X–H…N с акридиновым атомом N. Однако в этих структурах образуется еще один контакт между электроотрицательным атомом молекулы аналита и положительно заряженным атомом H бензольного кольца дифениламино группы.



Рис. 5. Структуры комплекса 9-ДФАА/метанол в основном состоянии: (a) структура латерального типа и (б) структура стэкингового типа.

Рассчитанные энергии вертикальных электронных переходов в свободной молекуле 9-ДФАА с большими силами осцилляторов (при 463, 363, и 292 нм) хорошо согласуются с экспериментальными положениями полос поглощения с максимумами при 450, 360, and 290 нм. Электронный переход из основного в возбужденное синглетное состояние сопровождается низшее переносом электронной плотности от дифениламино группы к акридиновому фрагменту, так что дипольный момент молекулы возрастает от 1.9 D в основном состоянии до 15.4 D в возбужденном. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными оценками [78]. В целом, рассчитанные положения полос поглощения комплексов 9-ДФАА с рассмотренными аналитами незначительно отличаются от их положений в свободной молекуле, что согласуется с экспериментальными данными для соответствующих растворов [78].

Рассчитанная структура молекулы 9-ДФАА в первом возбужденном синглетном электронном состоянии представлена на Рис. 4б. Амино группа молекулы остается почти планарной. В отличие от основного электронного состояния, в возбужденном состоянии угол между плоскостью амино группы и акридиновым фрагментом становится близок к 90° (86°–87°).

В целом, структуры комплексов 9-ДФАА в возбужденном состоянии близки к структурам комплексов в основном состоянии (Рис. 6). Короткие контакты в возбужденном состоянии такие же, как и в основном, только их длины изменяются при возбуждении. Однако, характер этих изменений различен для латеральных и стэкинговых структур. В латеральных структурах короткие контакты Х–Н···N становятся короче почти во всех случаях (единственное исключение – ацетон), тогда как контакты Х···H–C становятся заметно длиннее. В стэкинговых структурах оба коротких контакта становятся заметно короче при возбуждении. В соответствии с этой тенденцией почти во всех комплексах энергия взаимодействия 9-ДФАА–аналит значительно (примерно на 4–5 ккал/моль) возрастает по абсолютной величине при возбуждении. В результате энергии образования комплексов в возбужденных состояниях стэкинговых структур становятся больше по абсолютной

величине, чем в случае латеральных структур во всех случаях, кроме комплекса с метанолом.



Рис. 6. Структуры комплекса 9-ДФАА/метанол в возбужденном состоянии S1: (а) структура латерального типа и (б) структура стэкингового типа.

Возбуждение B3MO–HBMO дает доминирующий вклад в электронный переход между основным и низшим возбужденным синглетными состояниями при равновесной геометрии возбужденного состояния (т.е., в случае испускания). B3MO локализована на фенильных кольцах и атоме азота дифениламино группы, тогда как HBMO – на акридиновом фрагменте. Таким образом, возбуждение сопровождается почти полным переносом одного электрона с дифениламино группы на акридиновый фрагмент красителя, а рассчитанный дипольный момент для равновесной структуры в возбужденном состоянии 9-ДФАА возрастает от 1.9 D для основного состояния до 17.0 D для возбужденного состояния. Соответствующие экспериментальные оценки для диметилзамещенного аналога 9-ДФАА, 2,7-диметил-9-дитолиламиноакридина (9-ДТАА), равны 2.0 и 12 D [78]; то есть, расчеты методом TDDFT несколько завышают перенос заряда при возбуждении.

Как следствие, для свободной молекулы 9-ДФАА рассчитанное значение длины волны флуоресценции (588 нм) существенно больше, чем экспериментальное значение (490 нм) для 9-ДТАА в неполярном растворителе гексане [78], и рассчитанный стоксов сдвиг 125 нм значительно превосходит экспериментальное значение 40 нм [78]. Таким образом, расчеты значительно недооценивают энергию перехода с переносом заряда для полосы испускания, что типично для методов TDDFT (см., например, [82]).

С другой стороны, рассчитанные сдвиги положений полос флуоресценции вследствие образования комплексов с аналитами стэкингового типа хорошо коррелируют с экспериментальными сольватохромными сдвигами полосы флуоресценции в соответствующих растворителях ( $R^2 = 0.90$ ). Напротив, сдвиги полос при образовании латеральных комплексов малы и не коррелируют с величинами сольватохромных эффектов. Следовательно, сольватохромные эффекты в случае 9-ДФАА и его аналога 9-ДТАА контролируются специфической сольватацией с образованием сольватных комплексов стэкингового типа с

красителем.

Структуры комплексов 9-ДФАА с аналитами были далее уточнены расчетами методом DFT-D с обменно-корреляционным функционалом B97-D, в котором прямо включена поправка на дисперсионные взаимодействия [83]. Включение дисперсионной поправки значительно повышает относительную стабильность стэкинговых структур (примерно на 6.2 ккал/моль). Почти для всех комплексов 9-ДФАА/аналит стэкинговые структуры оказались более выгодными, чем латеральные. Единственное исключение составил комплекс с метанолом, для которого латеральная структура осталась немного более стабильной (на 1.6 ккал/моль), чем стэкинговая. Структуры комплексов по-прежнему характеризуются короткими контактами между акридиновым атомом N и атомом Н молекулы аналита, а также атомом Н либо фенильного кольца амино группы (в стэкинговом комплексе), либо акридинового фрагмента (в латеральном комплексе) (2.2–2.7 Å). Структуры остаются качественно такими же, как и в расчетах методом DFT без дисперсионной поправки.

# 4.3. МНОГОМАСШТАБНЫЙ УРОВЕНЬ: МД/DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО СИЛИКАГЕЛЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНЫ

Наночастицы силикагеля широко используются как очень перспективный субстрат для иерархических наноструктурированных материалов для оптических хемосенсоров. Его преимуществами являются хорошая адсорбционная емкость, пористая структура и большая площадь доступной поверхности (до 1000 m<sup>2</sup>/g). Кроме того, он не поглощает свет в видимой области. Использование наночастиц силикагеля для создания оптических хемосенсоров широко обсуждается в литературе (см., например, недавние обзоры [84–86]).

Как было указано в разделе 3, два подхода используются при моделировании поверхности наночастиц на квантово-механическом уровне: периодический (твердотельный) и кластерный (молекулярный). Модель периодически повторяемой пластины была нами применена к исследованию структуры и электронных свойств поверхности аморфного кремнезема и ее взаимодействия с малыми молекулами органических и неорганических аналитов [87]. В этой работе адсорбция простых молекул (воды, аммиака, ацетона и этанола) на поверхности нанопленки аморфного кремнезема была исследована с использованием теории функционала плотности (DFT), обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного потенциала (PBE [54]) и ультрамягких псевдопотенциалов [88]. Расчеты были выполнены с использованием квантово-механического комплекса программ Quantum ESPRESSO [89].

Структуру поверхности аморфного кремнезема моделировали методом

классической МД с использованием потенциала взаимодействия, предложенного в работе [90]. Суперячейка α-кварца размером 2×2×2 состояла из 72 атомов. Период решетки был увеличен на 10% и материал подвергали нагреву до 4000 К в течение 1000 пс. Затем систему охлаждали до 2500 К и выдерживали при этой температуре в течение 500 пс. Геометрию полученной таким образом структуры далее релаксировали в периодическом расчете методом DFT. Атомная структура 2×2×2 суперячейки α-кварца и полученная структура аморфизированной ячейки кремнезема показаны на Рис. 7. Рассчитанные плотности  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> И аморфизированного кремнезема равнялись 2.6 и 2.3 г/см<sup>3</sup> в хорошем согласии с экспериментальными данными.



Рис. 7. Атомные структуры (а) суперячейки 2×2×2 α-кварца и (б) аморфизированной ячейки кремнезема; красными шариками показаны атомы кислорода.

Полученная аморфизированная ячейка кремнезема была использована для построения периодической пластины. Все оборванные связи у поверхностных атомов кислорода терминировали атомами Н, тем самым образуя поверхностные силанольные группы. Молекулы воды, аммиака, ацетона и этанола адсорбировали на оптимизированной поверхности аморфного кремнезема. Энергию связи молекулы с поверхностью аморфного кремнезема рассчитывали по формуле

Ecb = E(пл+мол) - Епл - Емол,

где Есв – энергия связи, Е(пл+мол) – полная энергия пластины аморфного кремнезема с адсорбированной на ней молекулой, Епл – полная энергия пластины аморфного кремнезема, и Емол – полная энергия молекулы в вакууме. Последнюю величину рассчитывали в вакуумном боксе того же самого размера, что и ячейка кремнезема.

Для каждой молекулы было найдено несколько возможных положений адсорбции на поверхности. Для наиболее стабильных положений адсорбции рассчитанные энергии адсорбции изменялись в пределах 14 до 18 ккал/моль для воды, от 9 до 18 ккал/моль для аммиака, от 11 до 14 ккал/моль для этанола и от 7 до 8 ккал/моль для ацетона. Атомные структуры наиболее стабильных адсорбционных комплексов приведены на Рис. 8.



Рис. 8. Атомные структуры наиболее стабильных адсорбционных комплексов для (а) аммиака, (б) воды, (в) этанола и (г) ацетона на поверхности аморфизированного кремнезема.

### 4.4. МНОГОМАСШТАБНЫЙ УРОВЕНЬ: МД/DFT КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЦЕПТОРНОГО ЦЕНТРА 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ АНАЛИТОВ

В работе [91] теоретически в рамках кластерного подхода исследована структура рецепторного центра на основе уже рассмотренного ранее индикаторного красителя 9-ДФАА, адсорбированного на поверхности аморфных частиц кремнезема (9-ДФАА/SiO<sub>2</sub>), а также адсорбция малых молекул аналитов (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), как на свободной поверхности аморфных частиц кремнезема, так и на рецепторном центре 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub>. В расчетах был использован метод DFT-D. Были рассмотрены различные кластерные модели. В качестве простейшей модели рассматривали кластер SiH<sub>3</sub>OH (Si1) и кластеры Si2–Si6, сконструированные искусственным образом из Si1 путем последовательной замены атомов водорода группами Si(OH)<sub>3</sub> с последующей оптимизацией геометрии.

Два больших кластера, содержащих 10 и 20 атомов Si (Si10, Si20) были сконструированы с использованием классического метода МД. МД моделирование является наиболее подходящим способом построения аморфных кластеров кремнезема. С использованием такой методики и соответствующих силовых полей можно аморфизировать структуру SiO<sub>2</sub>, принимая структуру кристаллического кварца как начальное приближение, изменяя размеры элементарной ячейки и выполняя моделирование в рамках ансамбля NVT. В цитируемой работе кластеры Si10 and Si20 были сконструированы по методике, близкой к методике, использованной в работе [87]. Полученные атомные структуры представлены на Рис. 9.



Рис. 9. Кластерные модели поверхности аморфного кремнезема [91]: (a) **Si10** и (б) **Si20.** Атомы Si показаны коричневым, атомы О – розовым и Н – светло серым.

С ростом размера кластеров от Si1 до Si6, средняя энергия межмолекулярного взаимодействия между красителем и кластером растет пока число доступных силанольных групп не становится равным пяти. Следовательно, необходимо иметь, по крайней мере, пять силанольных групп в контакте с красителем для адекватного

описания энергии взаимодействия краситель/9-ДФАА/SiO<sub>2</sub>. Средние энергии взаимодействия аналитов с кластерами Si1–Si6 значительно не увеличиваются, тогда как энергии связи сильно зависят от геометрии адсорбции.

Кластеры Si10 and Si20 составлены из тетраэдров SiO<sub>4</sub> с длинами связей Si–O в диапазоне 1.60–1.66 Å; чередующиеся атомы Si и O во внутреннем кремнеземном скелете образуют 6-членные кольца с углами Si–O–Si изменяющимися в довольно широком диапазоне (130–160°). Наряду с обычными 6-членными кольцами, кластер Si20 содержит также один напряженный 4-членный Si–O–Si–O цикл с гораздо меньшими углами Si–O–Si (~108° и ~100°). Поверхности обеих частиц Si10 и Si20 составлены из Si–OH групп, расположенных случайным образом и связанных мостиками Si–O–Si. Их относительные концентрации определяют степень гидроксилирования, которая является важным параметром, контролирующим реакционную способность частицы.

Полученная структура поверхности находится в довольно хорошем согласии с различными теоретическими моделями и с некоторыми экспериментальными данными (см., например, [92–94] и ссылки в этих работах). Адсорбционные свойства частиц аморфного кремнезема определяются силанольными группами, которые обладают кислотными свойствами и могут взаимодействовать с льюисовскими основаниями, которые несут неподеленные электронные пары. Силоксановые мостики включают чередующиеся положительно (Si) и отрицательно (O) заряженные атомы и могут участвовать в электростатических взаимодействиях с полярными соединениями. Частица аморфного кремнезема обладает достаточной поляризуемостью и может тоже участвовать в дисперсионных взаимодействиях с ароматическими соединениями.

Для того, чтобы должным образом учитывать все эти взаимодействия, кластеры кремнезема должны быть относительно большими (в рассматриваемом случае, порядка размера молекулы красителя, 10.5 Å). Так, по размеру кластер Si10 немного меньше, а кластер Si20 близок к молекуле 9-ДФАА.

Было найдено, что молекулы аналитов присоединяются к поверхности посредством относительно коротких H-связей, образуемых неподеленными электронными парами их донорных атомов N и O с поверхностными силанольными группами, а также с помощью одной или двух более длинных H-связей между атомами H аналита и атомами O доступных силанольных групп. Энергии адсорбции аналитов зависят от их локального окружения на поверхности. Расчеты наилучшего уровня предсказывают энергии адсорбции аналитов на SiO<sub>2</sub> в пределах 8–9 ккал/моль для H<sub>2</sub>O и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 11–13.5 ккал/моль для NH<sub>3</sub>, и 12–15 ккал/моль для (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO.

Краситель образует относительно прочную Н-связь с одной из силанольных групп посредством атома N акридинового фрагмента (см. Рис. 10). Рассчитанная энергия адсорбции 9-ДФАА на SiO<sub>2</sub> (22–29 ккал/моль) в 2–3 раза выше, чем рассчитанные энергии адсорбции аналитов. Присутствие молекулы красителя на поверхности не влияет заметным образом на эти энергии и наоборот, адсорбция аналита на поверхности не влияет на энергию адсорбции 9-ДФАА.



Рис. 10. Модель рецепторного центра 9-DPAA/Si10 на поверхности аморфного SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, результаты изложенного комбинированного МД/DFT исследования позволяют найти с достаточной точностью геометрию рецепторного центра и энергии молекулярной адсорбции на поверхности небольших наночастиц кремнезема при умеренных вычислительных затратах. Показано, что энергия адсорбции относительно большой молекулы 9-ДФАА зависит от размера кластера и числа доступных групп SiOH; расчеты с малыми кластерными моделями несколько занижают энергию связи для молекулы 9-ДФАА. С другой стороны, энергии адсорбции малых молекул аналитов на наночастицах SiO<sub>2</sub> существенно (в пределах нескольких ккал/моль) зависят от положения адсорбции; поэтому и в этом случае следует рассматривать различные положения адсорбции на расширенных кластерных моделях. Краситель адсорбируется на поверхности наночастиц аморфного кремнезема гораздо более прочно, чем малые молекулы аналитов.

## 4.5. МНОГОМАСШТАБНЫЙ УРОВЕНЬ: МД/DFT КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ АНАЛИТОВ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> РЕЦЕПТОРНОГО ЦЕНТРА

Исследование рецепторного центра 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> было продолжено в [95] с целью рассмотреть большее число молекул аналитов, а также детально исследовать

влияние их взаимодействия с рецепторным центром на его спектры поглощения и флуоресценции. В качестве аналитов были рассмотрены как полярные, так и неполярные соединения: ацетон, аммиак, метанол, этанол, вода, бензол, нафталин, толуол и динитротолуол. Их молекулы могут образовывать комплексы с соответствующими сенсорными компонентами чувствительного слоя (рецепторным центром). Как уже обсуждалось в разделах 2.2 и 2.3, принцип действия оптического хемосенсора состоит в изменении интенсивности или длины волны испускаемого или поглощаемого света под действием газофазного аналита на чувствительный элемент устройства [10, 21]. Изменения в спектрах флуоресценции и поглощения рецепторного центра вследствие его взаимодействия с аналитом представляет собой выходной сигнал (отклик), указывающий на присутствие аналита в окружающей атмосфере. Ожидается, что образование таких комплексов будет изменять спектры поглощения или флуоресценции, создавая таким образом выходной сигнал сенсора. В связи с этим, в [95] были рассчитаны спектры поглощения и флуоресценции комплексов состава аналит/9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> в рамках приближения TDDFT.

Теоретическое моделирование системы индикатор/матрица включает квантово-химические расчеты энергий взаимодействия (DFT-D) и энергий и сил осцилляторов электронных переходов (TDDFT) В молекуле красителя. адсорбированной на модельной частице кремнезема (соответствующей, насколько возможно, структуре и свойствам выбранного соединения. Модели, использованные в цитируемой работе аналогичны использованным ранее в [91], см. предыдущий раздел 4.4.

Модель аморфного кремнезема была построена методом классического МД моделирования. Была построена гексагональная элементарная ячейка  $\alpha$ -кварца, состоящая из 9 атомов, ее размеры были увеличены, чтобы воспроизвести плотность аморфного кремнезема (плотности  $\alpha$ -кварца и аморфного кремнезема равны, соответственно, 2.6 и 2.26 г/см<sup>3</sup>), и была построена суперячейка размером 7  $\times$  7  $\times$  7 (около 3000 атомов). Потенциалы были взяты из работ [96, 98]. Суперячейку нагревали в течение 7 пс с шагом 1 фс до температуры 6000 K, затем последовательно выдерживали при температурах 4000, 2000, 1000, и 300 K в течение 7, 7, 17, и 17 пс, соответственно. Эта процедура приводила к объемной аморфной структуре SiO<sub>2</sub>.

В качестве простейшей модели поверхности кремнезема был выбран кластер SiH<sub>3</sub>OH (Si1). Комплекс 9-ДФАА/Si1 был построен путем образования H-связи между атомом N акридинового фрагмента молекулы красителя и силанольной группой SiH<sub>3</sub>OH (атом N дифениламино группы стерически недоступен). Расширение кластера путем последовательного замещения атомов H на группы – Si(OH)<sub>3</sub> показало, что кластер должен содержать около 10 силанольных групп, и четыре из них должны непосредственно взаимодействовать с красителем для того, чтобы корректно описать взаимодействие 9-ДФАА–кластер.

Для квантово-химических расчетов из полученной аморфной объемной структуры был вырезан кластер наименьшего необходимого размера (Si10, 10 атомов Si, всего 57 атомов, включая добавленные ОН группы). Разорванные связи атомов О (так называемые, висячие связи) были насыщены атомами Н. Положения

полученных гидроксильных групп были оптимизированы с помощью расчетов методом DFT-D (PBE0+D, 6-31G\*\*). При оптимизации геометрии кластера все атомы, кроме атомов вновь образованных гидроксильных групп, замораживали в их объемных позициях (атомы кластера, не взаимодействующие с красителем, также замораживали в последующих расчетах комплексов с кластером Si10).

Для полученного кластера находили наилучшие положения присоединения красителя путем максимизации как числа ОН групп, взаимодействующих с красителем, так и проекции красителя на кластер (максимизация области контакта). Последнее условие использовали для того, чтобы условия адсорбция красителя на кластере лучше соответствовали условиям адсорбции на поверхности кремнезема.

Геометрию системы окончательно оптимизировали методом DFT-D (B97-D, 6-31G\*\*); энергию взаимодействия затем уточняли с использованием расширенного трехэкспонентного базисного набора сс-pVTZ. В результате, рассчитанная энергия адсорбции красителя на кластере была найдена равной 21.6 ккал/моль.

Наиболее вероятные конфигурации комплексов аналитов с модельным рецепторным центром находили с помощью программы INDAM, встроенной в состав комплекса программ nanoModel (NanoModel 2.3, http://www.nanomodel.ru). Программа INDAM позволяет находить глобальный минимум энергии для системы двух взаимодействующих молекул, описываемой классическими потенциалами взаимодействия (при отсутствии химических связей между ними). Полученные стартовые структуры окончательно оптимизировали методом DFT-D (PBE0+D/6-31G\*\*).

Для оценки влияния расширения кластера на рассчитываемые спектры поглощения рецепторного центра и его комплексов с малыми молекулами аналитов (ацетон, аммиак, этанол), были также построены большие модели на основе кластера Si10. Структуры комплексов были оптимизированы в рамках приближения DFT-D approximation (PBE0+D/6-31G\*\*). В качестве примера на Рис. 11 показана рассчитанная структура комплекса молекулы аммиака с рецепторным центром 9-ДФАА/Si10.



#### Рис. 11. Структура комплекса NH<sub>3</sub>/9-ДФАА/Si10.

Для расчета положения максимума полосы флуоресценции адсорбированного красителя геометрию комплекса ДФАА/Si1 в его первом возбужденном S1 состоянии оптимизировали методом TDDFT (PBE0/6-31G\*\*). Для того, чтобы сделать возможными расчеты спектра флуоресценции комплекса 9-ДФАА/Si10, кластер Si10 был уменьшен путем удаления всех–ОН и –SiOH групп, прямо не контактирующих с красителем. Разорванные связи терминировали атомами Н. За дальнейшими деталями расчета мы отсылаем читателя к оригинальной публикации [95].

Рассчитанные положения первой полосы поглощения показывают, что почти для всех систем (кроме нафталина) взаимодействие рецепторного центра с аналитами сопровождается малым (около 10–30 нм) красным сдвигом полосы поглощения. В случае нафталина сдвиг полосы поглощения пренебрежимо мал.

Рассчитанные спектры флуоресценции удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами флуоресценции красителя 9-ДТАА, адсорбированного на сферических частицах кремнезема диаметром 10 мкм [22].

Из рассчитанных положений низколежащих триплетных уровней Т0 и Т1 для

модели рецепторного центра Si1/9-ДФАА и комплексов Si1/9-ДФАА/аналит (аналит = ацетон, аммиак, вода, и этанол) следует, что уровень T0 лежит гораздо ниже, чем S1. В комплексе Si1/9-ДФАА уровень T1 лежит ниже уровня S1, но довольно близок к нему. Такое расположение уровней благоприятно для тушения флуоресценции. Однако, взаимодействие с аналитами изменяет относительное расположение уровней S1 и T1 в комплексах так, что уровень T1 становится заметно выше уровня S1. Поэтому взаимодействие рецепторного центра 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> с аналитами должно препятствовать тушению флуоресценции, то есть, способствовать ее разгоранию. что в действительности и наблюдается.

Таким образом, было показано, что рецепторный центр 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> может эффективно детектировать в газовой фазе такие соединения, как ацетон, аммиак, метанол, этанол, бензол, толуол по изменению его спектров люминесценции и поглощения.

4.6. МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕЦЕПТОРНОГО ЦЕНТРА НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЯ НИЛЬСКОГО КРАСНОГО АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛА

Модели структуры комплексов молекулы красителя Нильского Красного (НК), адсорбированного на поверхности полистирола (ПС) были построены и исследованы в работе [99]. Структура Нильского Красного показана на Рис. 12.



Рис. 12. Структура красителя Нильского Красного.

Целью данной работы было моделирование структуры рецепторного центра НР/ПС и анализ доступности красителя в составе такого центра для аналитов. Молекула НР была предложена в качестве флуоресцентного индикатора [100] и впоследствии была использована в работе [22] и совсем недавно в [101] в качестве сенсорного элемента. В последней работе в качестве матрицы был непосредственно использован полистирол.

В работе [99] при моделировании красителя, матрицы и их комплекса все атомы учитывали явно и не было использовано процедур огрубления (coarse graining) для того, чтобы полностью сохранить их химическую структуру. Расчеты были выполнены методом МД с использованием программы GROMACS [102,103] и силового поля OPLS-аа [104] для описания межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий. Начальная геометрия красителя HP и заряды на атомах были получены квантово-химическим расчетом (DFT, B3LYP/6-31G\*).

Площадь поверхности для адсорбции НР относительно мала (~ 1.4 нм<sup>2</sup>), и было принято, что поверхность полимера успевает срелаксировать в ходе моделирования и что нет необходимости достигать равновесия во всем объеме полимера.

Пленку ПС строили из системы 10 линейных цепей ПС, содержащих по 50 мономерных звеньев (всего 500 мономерных звеньев). Систему термализовали при 500 К. Исходную плотность ПС брали намеренно ниже экспериментальной, чтобы облегчить релаксацию и перемешивание цепей. После термализации систему подвергали медленному сжатию в ансамбле NPT для того, чтобы достичь экспериментальной плотности 1060 кг/м<sup>3</sup>.

После того, как была получена кубическая ячейка ПС, периодические граничные условия вдоль оси z отменяли, и размер ячейки в этом направлении ограничивали двумя отталкивательными стенками. Эти стенки медленно и одновременно двигали так, что система в плоскости ху существовала как ансамбль NPT, а ее размер был переменным и зависел от давления. В результате, кубический объем полимера принимал форму планарной структуры. В конце стенки двигали так, чтобы одна из них ограничивала объем полимера снизу, а другую отодвигали на расстояние 10 нм, оставляя вакуумный промежуток достаточного размера над полимерной пленкой. Такой метод моделирования полимерной пленки был предложен в [105].

В центральной части пленки к тяжелым атомам основной цепи ПС прикладывали гармонический потенциал с силовой постоянной 1000 кДж/моль·нм<sup>2</sup>, действующий вдоль оси z. В результате, весь объем ПС, как целое, удерживался на месте при последующих расчетах, тогда как движение отдельных участков полимерной цепи не ограничивалось. После финальной термализации, мономерные звенья на поверхности ПС со стороны вакуума релаксировали, и пленка принимала свою окончательную форму.

В качестве альтернативной структуры в работе [99] рассматривали клубок (глобулу), который строили с использованием одной изолированной полимерной цепи (длиной 500 мономерных звеньев) в качестве исходной структуры. Систему также нагревали до 500 К, термализовали в течение нескольких наносекунд и охлаждали до 298 К. В результате цепь сворачивалась в клубок неидеальной сферической формы. Молекулу НР первоначально помещали вблизи поверхности ПС, а затем систему НР/ПС релаксировали при T = 298 К до постоянства средней энергии взаимодействия НР/ПС.



Рис. 13. Структуры полистирола, использованные в качестве субстрата для адсорбции Нильского Красного: (а) пленка, показана ячейка интегрирования; (b) клубок, ячейка интегрирования в этом случае не имеет границ.

Структура поверхностных слоев в обеих моделях (пленка и клубок) значительно отличается от объемной структуры. Кривая изменения плотности полимера вдоль нормали к поверхности имеет форму плато, причем значение плотности в объеме близко к экспериментальной величине, но постепенно убывает до нуля в поверхностной области. Толщина переходного поверхностного слоя в модели пленки равна примерно 5 Å, что близко к размеру фенильной группы. Адсорбированная молекула НК частично поникает в поверхностное пространство между звеньями полимерной цепи ПС. Такое положение соответствует локальному минимуму энергии. Таким образом была получена квазиравновесная конфигурация красителя в окружении звеньев ПС. Амино группа НК остается над поверхностью и имеет достаточно места для вращения. Последнее обстоятельство важно, так как амино группа НК в возбужденном состоянии может поворачиваться с выходом из плоскости ароматической системы [106].

Анализ доступной для растворителя поверхности [107,108] показывает, что в модели пленки молекула НК, адсорбированная на поверхности ПС частично погруженная в пространство между звеньями ПС, остается доступной для молекул типичных аналитов.

Плотность ПС внутри клубка заметно ниже, а толщина переходного слоя больше, чем в случае пленки. Молекула НК проникает в поверхностный слой клубка своим ароматическим фрагментом глубже, чем в модели пленки, и образует прочный комплекс с ПС. Однако, даже и в этом случае, так же, как и в случае пленки, амино группа НК остается в свободном пространстве доступной для взаимодействия с молекулами аналитов, а ее этильные группы сохраняют возможность вращения вокруг связи С–N.

Таким образом, МД моделирование поверхности ПС с использованием как периодической модели пленки, так и модели конечного клубка, показывает, что молекула красителя частично проникает в поверхностный слой ПС и образует стабильный комплекс с окружающими ее сегментами полимерных цепей. Морфология полимерной поверхности влияет на сенсорные свойства материала, и исследованы эти эффекты могут быть методом ΜД. Результирующая чувствительность сенсорного материала зависит от распределения исследованных комплексов "субстрат/хромофор" по степени доступности поверхностных хромофора для данного аналита в зависимости от его размера и формы. Это позволяет предсказывать селективность и чувствительность потенциального сенсорного материала по отношению к определенному аналиту.

#### 5. ПЕРСПЕКТИВЫ И ВЗГЛЯД НА БУДУЩЕЕ

Общие рассмотрения различные примеры конкретных исследований, И данном представленные В обзоре, показывают, что многомасштабное атомистическое моделирование наноматериалов для оптических хемосенсоров предсказывать структуру рецепторных центров, позволяет описывать ИХ взаимодействия с молекулами аналитов, а также спектральный отклик рецепторного центра на эти взаимодействия. Эти результаты создают базис для направленного поиска новых, наиболее перспективных материалов для газофазных наилучшей оптических хемосенсоров, обладающих чувствительностью И селективностью.

Важный новый шаг в направлении более полного описания оптического отклика наноматериалов был недавно сделан в работе [109]. В ней был предложен простой и удобный подход к оценке формы полос в электронных спектрах сложных молекулярных систем с использованием неэмпирических расчетов спектров и классической многофононной модели Пекара [110]. В модели Пекара каждый электронный переход уширяется в бесструктурную полосу приблизительно гауссовской формы вследствие линейной электронно-колебательной связи. Требуемые параметры для этой модели могут быть рассчитаны квантово-химическими методами (DFT и TDDFT), как это детально описано в работе [109]. Таким образом, ширины и формы представляющих интерес спектральных полос могут быть легко найдены из результатов квантово-химических расчетов.

Этот весьма перспективный подход был недавно применен к моделированию формы полос в электронных спектрах поглощения рецепторного центра 9-ДФАА/SiO<sub>2</sub> и его комплексов с аналитами в работе [111]. Ряд исследованных аналитов включал как полярные, так и неполярные соединения: ацетон, аммиак, метанол, этанол, воду, бензол, нафталин, толуол и динитротолуол. Результаты расчетов положений и формы полос поглощения хорошо согласуются с экспериментальными данными для 9-ДФАА в растворах. Таким образом, разработанный подход может быть использован для оценки не только положений, но и форм спектральных полос в спектрах поглощения органических красителей, адсорбированных на поверхности частиц кремнезема (и других субстратов), и их комплексов с аналитами.

Все изложенное показывает, что в настоящее время методы атомистического

многомасштабного моделирования могут быть успешно применены к предсказанию функциональных (в частности, оптических и сенсорных) свойств наноматериалов самого разнообразного назначения.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки Российской федерации (Госконтракты № 02.523.11.3014, № 16.523.11.3004, № 11.519.11.3018), а также Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 12-03-01103а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.В. Алфимов, Сажников В.А., (2009) Иерархические наносенсорныематериалы. Книга Abstract book of the Second International NanotechnologyForum,MoscowOctober6–8,2009,151–152.http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/eng/pdf/Rusnanotech09\_abstracts\_en.pdf

2. Khlebunov A., Ionov D., Aristarkhov V., Sazhnikov V., and Alfimov M. (2008) study of optical chemosensor materials. Chem. Eng. Trans. 15, 293–300.

3. Плотников В.Г. Межмолекулярные взаимодействия и спектрально

люминесцентные свойства оптических молекулярных сенсоров. / В.Г. Плотников, В.А. Сажников, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. С. 349–362

4. Alfimov M.V. and Bagaturyants A.A. (2009) Multiscale computer design of hierarchical nanomaterials. In: Abstract book of the Second International Nanotechnology Forum, Moscow October 6–8, 2009, 151. http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/eng/pdf/Rusnanotech 09\_abstracts\_en.pdf.

5. Alfimov M.V. and Sazhnikov V.A. (2009) Hierarchical chemosensor materials. In: Abstract book of the Second International Nanotechnology Forum, Moscow October 6–8, 2009, 151–152,

http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/eng/pdf/Rusnanotech 09\_abstracts\_en.pdf.

6. Alfimov M.V., Bagaturyants A.A., and Potapkin B.V. (2009) Multiscale computer design of materials for optical chemosensors based on photonic crystals. In: Abstract book of the Second International Nanotechnology Forum, Moscow October 6–8, 2009, 145.

http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/eng/pdf/Rusnanotech09\_abstracts\_en.pdf

7. М.В. Алфимов, А.А. Багатурьянц, А.А. Сафонов, А.В. Щербинин, К. Г.

Владимирова, С.А. Белоусов, М.В. Богданова, И.А. Валуев, А.В. Дейнега, Ю.Е. Лозовик, Б. В. Потапкин, Многомасштабный компьютерный дизайн материалов для оптических хемосенсоров на основе фотонных кристаллов, Российские нанотехнологии (2010) 5, № 3–4, 84–91.

8. Ф.В. Григорьев, А.Н. Романов, Д.Н. Лайков, С.Н. Жабин, А.Ю. Головачева

И.В. Оферкин, А.В. Сулимов, М.В. Базилевский, А.А. Багатурьянц, В.Б. Сулимов, М.В. Алфимов, Методы молекулярного моделирования супрамолекулярных комплексов: иерархический подход, Российские нанотехнологии (2010) 5, №5-6, 47–53.

- 9. Baldini F., Chester A.N., Homola J., and Martellucci S. (eds.) (2006) Optical Chemical Sensors. Springer-Verlag, Dordrecht, the Netherlands.
- McDonagh C., Burke C.S., and MacCraith B.D. (2008) Optical chemical sensors. Chem. Rev. 108, 400–422.
- Lobnik A. and Urek S.K. (2011) Nano-based optical chemical sensors. J. Nano. Res. 13, 99–110.
- Seitz W.R. (1984) Chemical sensors based on fiber optics. Anal. Chem. 56. 16A– 34A
- 13. Matsubara K., Kawata S., and Minami S. (1988) Optical chemical sensor based on surface plasmon measurement. Appl. Optics, 27, 1160–1163
- Blyler L.L. Jr., Lieberman R.A., Cohen L.G., Ferrara J.A., and MacChesney J.B. (1989) Optical fiber chemical sensors utilizing dye-doped silicone polymer claddings. Polym. Eng. Sci., 29, 1215–1218
- 15. Wolfbeis O.S. (1991) Optical sensing based on analyte recognition by enzymes, carriers and molecular interactions. Anal Chim. Acta 250, 181–201.
- Crowther D. and Liu X. (1995) Covalent immobilisation of solvatochromic dyes, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 2445.
- 17. Dickinson, T.A., White J., Kauer J.S., and Walt D.R. (1996) A chemical-detecting system based on a cross-reactive optical sensor array. Nature, 382, 697–700
- Choi M.F. and Hawkins P. (1997) The development of optical chemical sensors for the detection of volatile compounds from spoiled hams. Sensors and Actuators B 38-39, 390–394.
- 19. Paolesse R., Monti D., Dini F., and Di Natale C. (2011) Fluorescence Based Sensor Arrays. Top. Curr. Chem., 300, 139–174.
- 20. Basabe-Desmonts L., Reinhoudt D.N., and Crego-Calama M. (2007) Design of fluorescent materials for chemical sensing, Chem. Soc. Rev. 36, 993–1017.
- Borisov S.M. and Wolfbeis O.S (2008) Optical Biosensors. Chem. Rev. 108, 423–461.
- 22. Khlebunov A., Ionov D., Aristarkhov V., Sazhnikov V., and Alfimov M. (2008) A study of optical chemosensor materials. Chem. Eng. Trans. 15, 293–300.
- 23. Sazhnikov V. and Alfimov M. (2008) Rational design of optical chemosensor materials. Chem. Eng. Trans. 15, 267–274.
- 24. Phillips R. (1998) Multiscale modeling in the mechanics of materials. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3, 526–532.
- 25. Nieminen, R.M. (2002) From atomistic simulation towards multiscale modelling of materials. J. Phys.: Condens. Matter 14, 2859–2876.
- 26. Elliott J.A. (2011) Novel approaches to multiscale modelling in materials science. Inter. Mater. Rev. 56, 207–225.

- 27. Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В. (1994) Компьютерное моделирование формы полос в электронных спектрах поглощения органических красителей. Журн. физ. химии. Т. 68. № 11, 2001-2008.
- Burshtein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Alfimov M.V. (1994) Shapes of absorption bands in solutions: Organic chromophores. J. Mol. Struct., THEOCHEM, 314, 311–320.
- 29. Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В. (1995) Компьютерное моделирование формы полос в электронных спектрах поглощения димеров органических красителей. Известия АН. Сер. хим. № 9, 1705–1718.
- 30. Burshtein K.Ya., Bagatur'yants A.A., Alfimov M.V. (1995) MO Calculations on the Absorption Spectra of Organic Dimers. The Interaction Energy between Dipole Mo-ments of Electronic Transitions in Monomers and the Shape of Absorption Bands. Chem. Phys. Letters. 239, 195-200.
- <sup>31.</sup>Бурштейн К.Я., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В. (1997) Компьютерное моделирование формы полос в электронных спектрах поглощения Јагрегатов. Известия АН. Сер. хим. № 1, 67–69.
- 32. Bagatur'yants A.A., Korkin A.A., Novoselov K.P., Savchenko L.L., Umanskii S.Ya. (2003) Integrated approach to atomistic simulation of film deposition processes. In Catlow C.R.A. and Kotomin E. (Eds.) Computational Materials Science, IOS Press, Amsterdam, 388–418.
- 33. Bagatur'yants A.A., Minushev A.Kh., Novoselov K.P., Safonov A.A., Umanskii S.Ya., Vladimirov A.S., Korkin A. (2004) Atomistic simulation of silicon nitride cvd from dichlorosilane and ammonia. In Dabrowski, J. and Weber, E.R. (Eds.) Predictive Simulation of Semiconductor Processing Status and Challenges, Springer Series in Materials Science, 72, Springer Verlag, 295–356.
- 34. Bagatur'yants A.A., Deminskii M.A., Knizhnik A.A., Potapkin B.V. and Umanskii S.Ya. (2007) Integrated approach to dielectric film growth modeling: growth mechanisms and kinetics. In Trakhtenberg L.I., Lin S.H., and Ilegbusi O.J. (eds.) Thin Films and Nanostructures: Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces, Elsevier, 468–522.
- De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.P., Rice T.E. (1997) Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. Chem. Rev. 97, 1515–1566.
- 36. Ghoniem N.M., Busso E.P., Kioussis N., and Huang H.C., Phil. Mag. 83, 3475 (2003).
- 37. Dollet A., Surf. Coat. Tech. 177, 245, (2004).
- 38. Vvedensky D.D., J. Phys. Cond. Mat. 16, R1537 (2004).
- 39. Koumoutsakos P., Ann. Rev. Fluid Mech. 37, 457 (2005).
- 40. Fish J., J. Nanoparticle Res. 8, 577 (2006).
- 41. Karakasidis T.E. and Charitidis C.A., Mater. Sci. Eng. C, 27, 1082 (2007).
- 42. Guo Z.X. (ed.) (2007) Multiscale materials modelling: Fundamentals and applications. CRS Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC.
- 43. Zeng Q.H., Yu A.B., and Lu, G.Q., Prog. Polym. Sci. 33, 191 (2008).
- 44. Liu W.K., Jun S., and Qian, D., J. Comp. Theor. Nanoscience 5, 970 (2008).

- 45. Ross R.B. and Mohanty S. (eds.) (2008) Multiscale Simulation Methods for Nanomaterials, Wiley, Hoboken, New Jersey.
- 46. Elliott J.A. (2011) Novel approaches to multiscale modelling in materials science. Inter. Mater. Rev. 56, 207–225.
- 47. Schluter M., Chelikowsky J.R., Louie S.G., and Cohen M.L. (1975) Selfconsistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1x1) and reconstructed (2x1) model structures. Phys. Rev. B, 12, 4200–4214
- 48. Bechstedt, F. (2003) Principles of Surface Physics. Springer-Verlag: Berlin.
- 49. Ahmed S., Yalavarthi K., Gaddipati V., Muntahi A., Sundaresan S., Mohammed S., Islam S., Hindupur R., Merrill K., John D., and Ogden J. (2011) Quantum Atomistic Simulations of Nanoelectronic Devices Using QuADS. In: Vasileska D. and Goodnick S.M. (Eds.) *Nano-Electronic Devices: Semiclassical and Quantum Transport Modeling*. Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, and London, 405–441.
- 50. Allen, M.P. and Tildesley D.J. (1987) *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford.
- 51. Frenkel, D. and Smit B. (1996) *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego.
- 52. Lavor C. (2003) A deterministic approach for global minimization of molecular potential energy functions. *Int. J. Quant. Chem.* 95, 336–343.
- 53. Halgren T.A. (1996) Merck molecular force field: I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *J. Comput. Chem.* 17, 490–519.
- 54. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868.
- 55. Adamo C. and Barone V. (2002) Physically motivated density functionals with improved performances: The modified Perdew–Burke–Ernzerhof model, J. Chem. Phys. 116, 5933–5940.
- 56. Becke A.D. (1988), "Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior," Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 38, 3098–5940.
- 57. Lee C.T., Yang W.T., and Parr R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B 37, 785–789.
- 58. Perdew J.P. and Wang Y. (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B 45, 13244–13249.
- 59. Møller C. and Plesset M.S. (1934) Note on an approximation treatment for manyelectron systems, Phys. Rev. 46, 618–622.
- Cramer D. (2011) Møller–Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms. WIREs Comput. Mol. Sci. 1, 509– 530.
- 61. Paldus J. and Cizek J. (1975) Time-independent diagrammatic approach to perturbation theory of fermion systems. Adv. Quantum Chem. 9, 105–197.
- 62. Scheiner A.C., Scuseria G.E., Rice J.E., Lee T.J., and Schaefer III H.F. (1987), Analytic evaluation of energy gradients for the coupled cluster wave function: Theory and applications, *J. Chem. Phys.* 87, 5361–5373.

- 63. Bartlett R.J. (1989) Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry, J. Phys. Chem., 93, 1697–1708.
- 64. Ytreberg F.M., Swendsen R.H., and Zuckerman D.M. (2006) Comparison of free energy methods for molecular systems. J. Chem. Phys. 125, 184114.
- 65. Brooks B.R., Jane I.D., and Karplus M. (2004), Harmonic analysis of large systems: methodology. J. Comp. Chem. 16, 1522–1542.
- 66. Safonov A.A., Rykova E.A., Bagaturyants A.A., Sazhnikov V.A., and Alfimov M.V. (2011) Atomistic simulations of materials for optical chemical sensors: DFT-D calculations of molecular interactions between gas-phase analyte molecules and simple substrate models. *J. Mol. Mod.*, 17, 1855–1862.
- 67. Calderone A., Lazzaroni R., Bredas J.L. (1996) Geometric and electronic structure of the butadiene/benzene complex as a model for the polyene/graphite interface. Synth. Met. 82, 225–229.
- 68. Calderone A., Lazzaroni R., Bredas J.L. (1998) Geometric and electronic structure of alkane/benzene, ethylbenzene/benzene, and alkane/ethylbenzene complexes: towards the characterization of polymer alloy composites. Synth. Met. 95, 1–15.
- 69. Perez L.D., Florez E., Mark J.E., Lopez B.L. (2009) Estimation of the interaction energy between small molecules and a silica model as an approach for predicting the interaction order between elastomers and silica. Polym. Int. 58, 811–816.
- 70. Neese F., with contributions from Becker U., Ganiouchine D., Koßmann S., Petrenko T., Riplinger C., and Wennmohs F. (2010) ORCA, an ab initio, density functional and semiempirical program package. University of Bonn, Germany. http://www.thchuni-bonnde/tc/orca/.
- Grimme S (2004) Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. J. Comput. Chem. 25, 1463– 1476.
- 72. Grimme S (2006) Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. J. Comput. Chem. 27, 1787–1799.
- 73. Grimme S, Antony J, Schwabe T, and Muck-Lichtenfeld C (2007) Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules. Org. Biomolec. Chem. 5, 741–758.
- 74. Grimme S (2011) Density functional theory with London dispersion corrections. WIREs Comput. Mol. Sci. 1, 211–228.
- 75. А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, В.А. Сажников, М.В. Алфимов, Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. І. Структуры комплексов в основном состоянии и спектры поглощения, Химия высоких энергий, 2011, том 45, № 3, 260–267.
- 76. А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, В.А. Сажников, М.В. Алфимов, Расчеты методом теории функционала плотности флуоресцентного индикатора 9дифениламиноакридина и его взаимодействий с молекулами аналитов. II. Структуры комплексов в возбужденном состоянии и спектры испускания, Химия высоких энергий, 2011, том 45, № 4, 297–304.

- 77. Сажников В.А., Струков А.Г., Стунжас М.Г., Ефимов С.П., Андреев О.М., Алфимов М.В., Фотоиндуцированная реакция образования 9-замещенного акридина из дифениламина и тетрабромметана, Докл. АН СССР, 1986, Т. 288, № 1, С. 172.
- 78. Сажников В.А., Хлебунов А.А., Алфимов М.В., Сольватофлуорохромные свойства 2,7-диметилзамещенного 9-дитолиламиноакридина, Химия высоких энергий, 2007, том 41, № 1, 28–31.
- 79. Jacquemin, D., Perpete, E.A., Scuseria, G.E., Ciofini, I., and Adamo, C. (2008) TD-DFT performance for the visible absorption spectra of organic dyes: Conventional versus long-range hybrids. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4, 123– 135.
- 80. Granovsky, A.A. (2009), Firefly version 7.1.G. www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., and Montgomery J.A. (1993) General atomic and molecular electronic structure system. J. Comput. Chem., 14, 1347–1363.
- 82. Baer R., Livshits E., and Salzner U. (2010) Tuned range-separated hybrids in density functional theory. Annu. Rev. Phys. Chem. 61, 85–109.
- 83. Рукин П.С., Сафонов А.А., Багатурьянц А.А. (2011) Расчет комплексов флуоресцентного индикатора 9-дифениламиноакридина с молекулами аналитов методом теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки (DFT-D). Российские нанотехнологии, 2011, Т. 6, № 5–6, 60–63.
- Bonacchi S., Genovese D., Juris R., Montalti M., Prodi L., Rampazzo E., Sgarzi M., and Zaccheroni N. (2011) Luminescent chemosensors based on silica nanoparticles. Top. Curr. Chem. 300, 93–138.
- Liu J., Yang X., He X., Wang K., Wang Q., Guo Q., Shi H., Huang J., and Huo X. (2011) Fluorescent nanoparticles for chemical and biological sensing. Sci. China-Chem. 54, 1157–1176.
- Ramón M.-M., Félix S., Mandy H., Mustafa B., Knut R. (2011) Nanoscopic optical sensors based on functional supramolecular hybrid materials. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 55–74;
- 87. Р.Ф. Минибаев, Н.А. Журавлев., А.А. Багатурьянц, М.В. Алфимов, Исследование адсорбции простых органических и неорганических молекул на поверхности силикагеля, Известия высших учебных заведений, сер. физ. (2009) № 11, 48–53.
- 88. Vanderbilt D. (1990), Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B, 41, 7892–7895.
- 89. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., and Wentzcovitch R.M. (2009) Quantum ESPRESSO: a modular and

open-source software project for quantum simulations of materials. J. Phys. Condens. Matter 21, 395502.

- Vashishta P., Kalia R.K., Rino J.P., and Ebbsjo I. (1990) Interaction potential for SiO2: A molecular-dynamics study of structural correlations. Phys. Rev. B, 41, 12197–12209.
- 91. Chashchikhin V., Rykova E., and Bagaturyants A. (2011) Density functional theory modeling of the adsorption of small analyte and indicator dye 9-(diphenylamino)acridine molecules on the surface of amorphous silica nanoparticles. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 1440–1447.
- 92. Jal P.K., Sudarshan M., Saha A., Patel S., and Mishra B.K. (2004) Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 240, 173–178.
- 93. Tielens F., Gervais C., Lambert J.-F., Mauri F., and Costa D. (2008), Ab initio study of the hydroxylated surface of amorphous silica: A representative model. Chem. Mater., 20, 3336–3344.
- 94. Ugliengo P., Sodupe M., Musson F., Bush I. J., Orlando R., and Dovesi R. (2008), Realistic models of hydroxylated amorphous silica surfaces and MCM-41 mesoporous material simulated by large-scale periodic B3LYP calculations. Adv. Mater., 20, 4579–4583.
- 95. Чащихин В.С., Рыкова Е.А., Багатурьянц А.А. (2011) Влияние молекул аналитов на электронные спектры поглощения и флуоресценции рецепторного центра на основе красителя 9-(дифениламино)акридина, адсорбированного на силикагельных кластерах, Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9–10, 79–84.
- 96. Feuston B.P. and Garofalini S.H. (1988), Empirical 3-body potential for vitreous silica. J. Chem. Phys. 89, 5818–5824
- 97. Feuston B.P. and Garofalini S.H. (1990a), Oligomerization in silica sols. J. Phys. Chem. 94, 5351–5359.
- 98. Feuston B.P. and Garofalini S.H. (1990b), Onset of polymerization in silica sols. Chem. Phys. Lett. 170, 264–270.
- 99. В.А. Тихомиров, А.В. Одиноков, А.А. Багатурьянц, М.В. Алфимов, Моделирование поверхности полистирола и адсорбции молекулы красителя на этой поверхности, Теоретическая и экспериментальная химия, 2010, том 46, № 3, 333–339.

100. Dutta A.K., Kamada K., and Ohta K. (1996) Spectroscopic studies of nile red in organic solvents and polymers. J. Photochem. and Photobiol. A, 93, 57–64.

101. Behnke T., Wurth C., Hoffmann K., Hubner M., Panne U., Resch-Genger U. (2011) Encapsulation of hydrophobic dyes in polystyrene micro and nanoparticles via swelling procedures. J. Fluoresc. 21, 937–944.

102. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., and Lindahl E. (2008), GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. J. Chem. Theory Comput., 4, 435–447.

103. Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R., and Berendsen H.J.C. (2010), Gromacs User Manual version 4.5.4, www.gromacs.org.

104. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., and Tirado-Rives J. (1996) Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. J. Am. Chem. Soc., 118, 11225–11236.

105. Doruker P. and Mattice W.L. (1998) Simulation of polyethylene thin films on a high coordination lattice. Macromolecules 31, 1418–1426.

106. Tuck P.O., Mawhinney R.C., and Rappon M. (2009), An ab initio and TD-DFT study of solvent effect contributions to the electronic spectrum of Nile Red. Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 4471–4480.

107. Richards F.M. (1977), Areas, volumes, packing, and protein structure. Annu. Rev. Biophys. Bioeng., 6, 151–176.

108. Varshney A., Brooks F.P., and Wright W.V. (1994), Computing smooth molecular-surfaces. IEEE Comput. Graph. Appl., 14, 19–2.

109. Yurenev P.V., Kretov M.K., Scherbinin A.V., and Stepanov N.F. (2010) Environmental broadening of the CTTS bands: The hexaammineruthenium(II) complex in aqueous solution. J. Phys. Chem. A, 114, 12804–12812.

110. Пекар С.И. (1953) О влиянии деформации решёток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. УФН, Т. 50, № 2, 197–252

111. Chashchikhin V., Rykova E., and Bagaturyants A. (2011c) Molecular design of a sensor for small analyte molecules based on a dye adsorbed on silica nanoclusters and nanopores. In: Poster Abstract Book of the TNT2011 Trends in Nanotechnologies Conference, November 21–25, 2011, Tenerife - Canary Islands (Spain), http://www.tntconf.org/2011/abstracts\_TNT2011/TNT2011\_Chashchikhin.pdf.