

ДЕЯКІ БАЗИСНІ МОДЕЛІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАКРОМОЛЕКУЛ ДЛЯ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА НАНОФОТОНІКИ: БЛОК-КОПОЛІМЕРНА ФУНКЦІОНАЛЬНА МАКРОМОЛЕКУЛА З ОДНОНАПРАВЛЕНОЮ ЕКСИТОННОЮ ПРОВІДНІСТЮ

Досліджено процеси перенесення електронних збуджень у спеціально сконструйованій (на основі встановленої в цій роботі ієрархії енергетичних рівнів нуклеотидів) олігомерній нуклеотидній молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3' від тріад CCC до тріад AAA. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що електронні збудження в молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3' локалізуються і дезактивуються не безпосередньо з дезоксиаденозинової ланки, а з ексиплексоподібного комплексу, що утворюється між: АТ-парами на границі між: тріадами TTT та AAA. Ці результати підтверджуються даними, отриманими при дослідженні руйнування молекул 5'CCCGGGTTTAAA3' та poly(dAdT) під дією УФ-випромінювання. Проведено також: теоретичні розрахунки проходження електронного збудження вздовж: 12-ланкової функціональної макромолекули. Величина кількості електронних збуджень, які передаються вздовж: макромолекули, отримана комп'ютерним розрахунком і добре узгоджується з отриманими експериментальними даними.

Вступ

Зменшення розмірів електронних пристроїв залишається однією з найактуальніших проблем сучасної мікроелектроніки. Однак очевидно, що мініатюризація досягла певного насичення. Якісно новий крок може бути зроблений завдяки переходу від мікро- до нано- (або молекулярного) рівня. Тому пошук функціональних макромолекул чи макромолекулярних структур, що могли б працювати як базисні елементи електроніки (такі як, наприклад, молекулярні діоди, фотодіоди, транзисторні лінії затримки, генератори), є дуже важливим [1-3]. З іншого боку, в деяких випадках є потреба відкачувати («відсмоктувати») енергію від (або подати до) певної точки системи (в молекулярному масштабі), щоб зупиняти або прискорювати хімічну реакцію. У таких системах як носії інформації, в принципі, можуть бути використані не лише електрони, а й нейтральні збудження - екситони. У цьому сенсі можна говорити не лише про наноелектроніку, а й про нанофотоніку: сигнал заводиться і виводиться за допомогою випромінювання в наносистему, в якій його обробка здійснюється за рахунок екситонних процесів.

Ідея створення функціональної макромолекули з однонаправленою триплетною екситонною провідністю в макромолекулі обґрунтована в [4-6] і обговорювалась у подальшому [7-9]. Хоча варто зазначити, що думка про можливий

однонаправлений транспорт екситонів для агрегатів барвників висловлювалась у [10]. Дизайн та синтез функціональних макромолекул наштовхнувся на ряд труднощів, пов'язаних з технологічними проблемами синтезу макромолекул. У цьому контексті досить цікавою виявилась ідея застосування нуклеотидів як ланок функціональної макромолекули [6, 11-13]. З іншого боку, одним з варіантів подолання проблем синтезу функціональної макромолекули даного типу виявився перехід від кополімеру до блок-кополімеру. У нашій роботі вивчалась блок-кополімерна олігомерна молекула, спеціально синтезована з основних нуклеотидів, що входять до складу ДНК, із заданою ієрархією енергетичних рівнів.

1. Спектральні властивості базових груп функціональної макромолекули

На рис. 1 подано хімічні формули основних нуклеотидів - монофосфатів дезоксигуанозину (pdG), дезоксицитидину (pdC), дезоксиаденозину (pdA) та тимідину (pdT).

Спектри поглинання базових груп зображено на рис. 2. Представлені спектри за своїм профілем схожі до відповідних спектрів, наведених в. [11-13]. За допомогою спектрів поглинання визначено енергетичне положення перших збуджених синглетних рівнів (табл. 1) цих сполук.

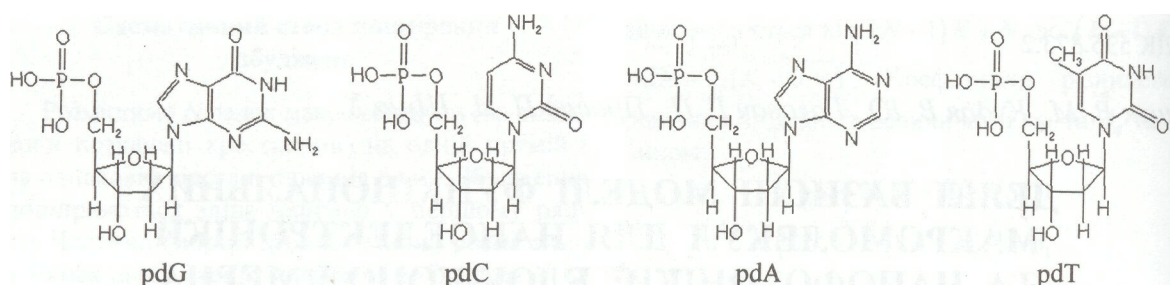


Рис. 1. Хімічні формули нуклеотидів

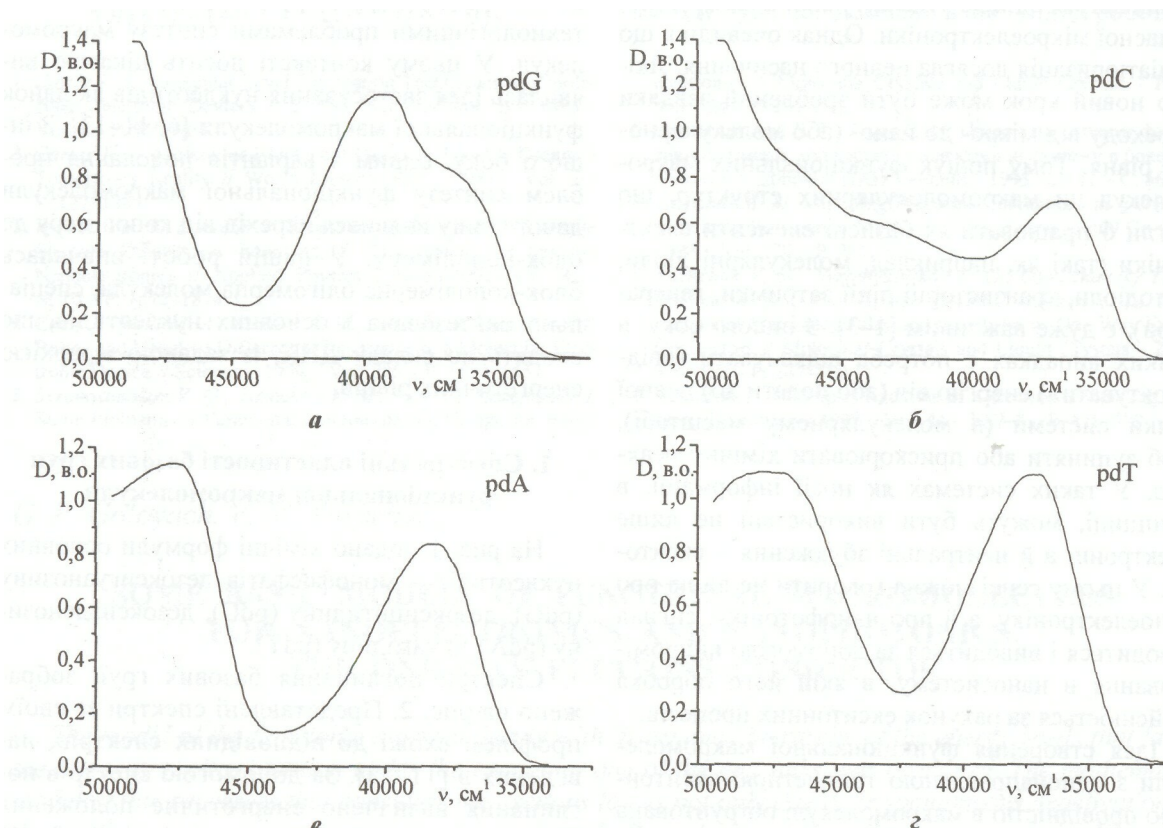
Спектри фосфоресценції досліджуваних речовин зображено на рис. 3, 4. За спектральним положенням представлені криві фосфоресценції pdG та pdA досить близькі до наведених в [11]. За допомогою цих спектрів визначено енергетичне положення перших збуджених триплетних

рівнів досліджуваних сполук (табл. 1). Представлені значення синглетних та триплетних рівнів узгоджуються з даними, отриманими нами в попередніх роботах [14, 15].

Згідно з цими даними, pdA має найвищий синглетний рівень і найнижчий триплетний.

Таблиця 1. Енергетичні рівні нуклеотидів

Рівень	Речовина		pdA	pdG	pdC	pdT
$S_1, \text{см}^{-1}$	перетин флюор. і погл.	$\Gamma=4,2 \text{ K}$	34200	33040	33140	33500
		$\Gamma=35 \text{ K}$	34290	33120	33210	33530
		$\Gamma=77 \text{ K}$	34490	33090	33090	33530
$T_1, \text{см}^{-1}$	короткохвильовий край фосфоресценції	$\Gamma=4,2 \text{ K}$	26120	26400	27120	26360
		$F=35 \text{ K}$	26050	26380	27040	26120
		$\Gamma=55 \text{ K}$	26030	—	—	—
		$\Gamma=66 \text{ K}$	25960	—	—	—
		$T=77 \text{ K}$	25950	26320	26630	26160

Рис. 2. Спектри поглинання нуклеотидів: pdG (а), pdC (б), pdA (в) та pdT(г). Розчини в дистильованій воді з концентрацією $C = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$, $T = 293 \text{ K}$

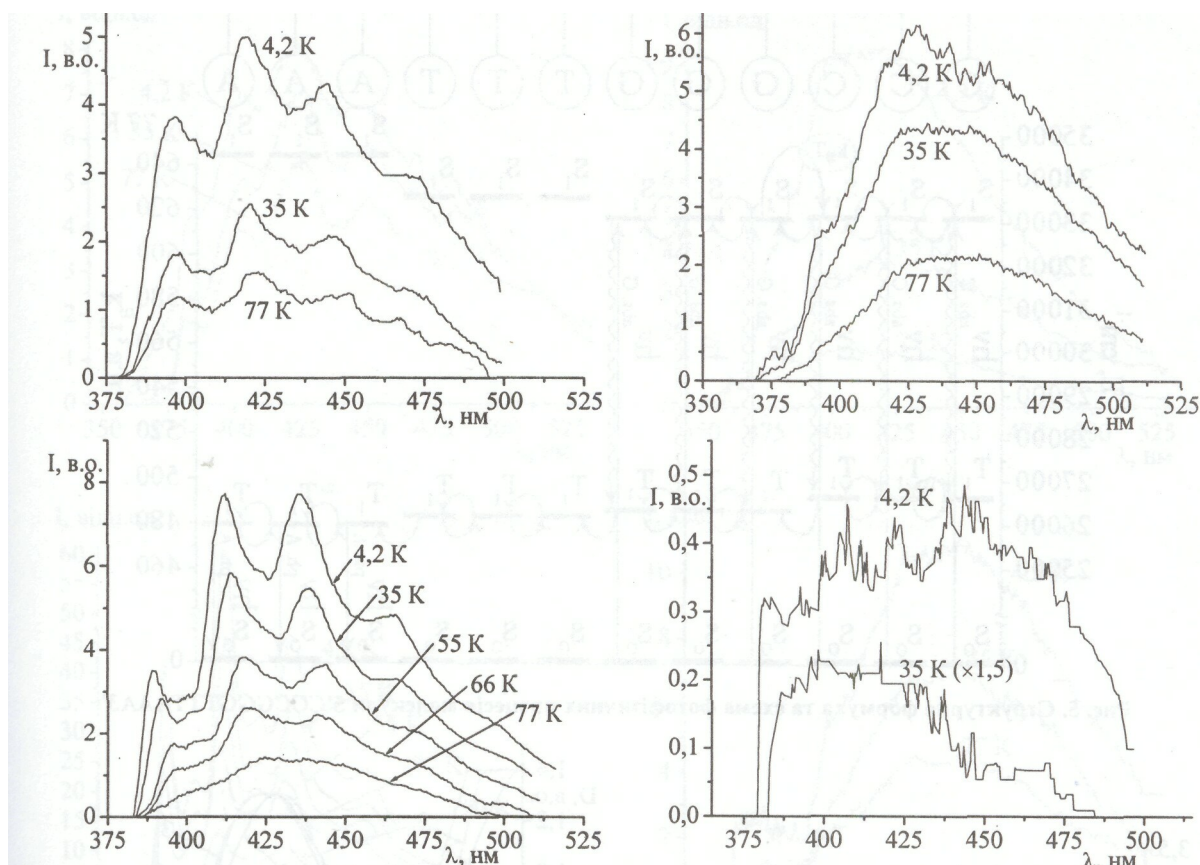


Рис. 3. Спектри фосфоресценції нуклеотидів: pdG (а), pdC (б), pdA (б) при $T=4,2; 35$ та 77 К та pdT (г) при $T=4, 2$ та 35 К. Розчини в дистильованій воді з концентрацією $C=5 \cdot 10^{-4}$ г/см³

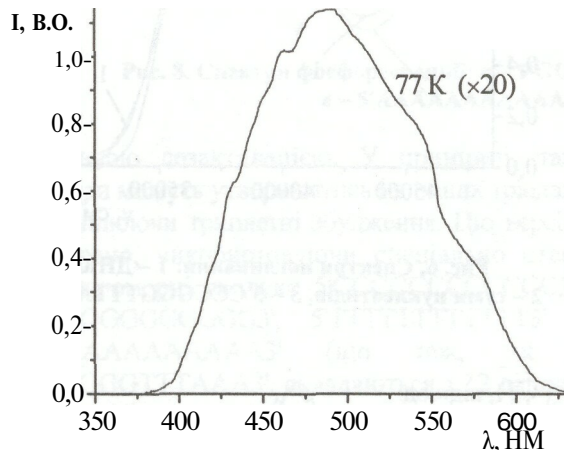


Рис. 4. Спектр фосфоресценції pdT при 77 К. Розчин у дистильованій воді з концентрацією $C=5 \cdot 10^{-4}$ г/см³

Отримані дані використано для дизайну функціональної макромолекули з направленим перенесенням триплетних збуджень.

2. Дизайн та дослідження олігомерних сполук

На рис. 5 зображено схему енергетичних рівнів та розташування ланок блок-кополімерної олігомерної сполуки $5'CCCGGGTTTAAA3'$, ди-

зайн якої здійснено на основі отриманої енергетичної діаграми модельних сполук - нуклеотидів - моделей елементарних ланок функціональної макромолекули (стрілками позначено можливі процеси передачі електронних збуджень у цій молекулі). Видно, що селективне збудження синглетних станів С- та G-ланок повинне спричинювати домінуюче перенесення триплетних збуджень уздовж макромолекули. У результаті таких процесів мав би збуджуватися триплетний стан А-ланок, що мало б проявлятися в переважаючій фосфоресценції А-ланки при зазначеному вище збудженні.

Спектр поглинання цієї речовини (так само, як і ДНК) дуже схожий зі спектром адитивної суми G, C, T, A-модельних сполук (pdG, pdC, pdT and pdA) (рис. 6).

Однак експеримент вказує на те, що в спектрах фосфоресценції макромолекули $5'CCCGGGTTTAAA3'$ при показаному вище збудженні проявляється смуга, яку не можна пов'язати з фосфоресценцією А-ланок (порівняти рис. 3 та рис. 7). Можна було б зробити припущення, що в цьому випадку триплетні збудження після початкової локалізації на А-ланках призводять до утворення АА-триплетних ексимерів у тріаді ААА з наступною їх випромі-

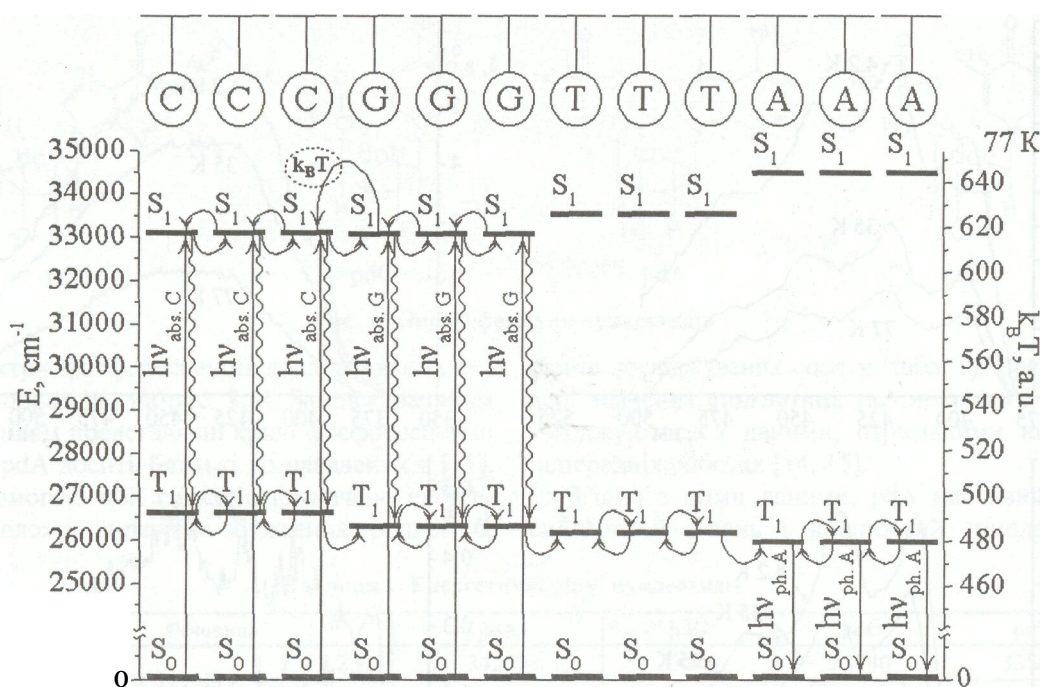


Рис. 5. Структурна формула та схема фотофізичних процесів молекули 5'CCCCGGGTTTAAA3'

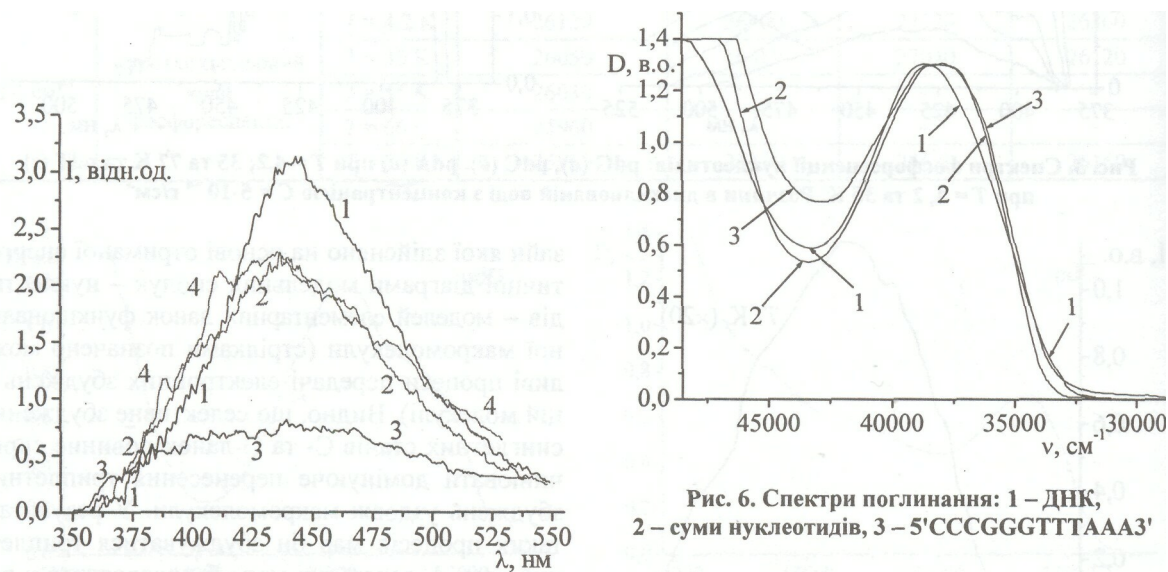


Рис. 6. Спектри поглинання: 1 – ДНК, 2 – суми нуклеотидів, 3 – 5'CCCCGGGTTTAAA3'

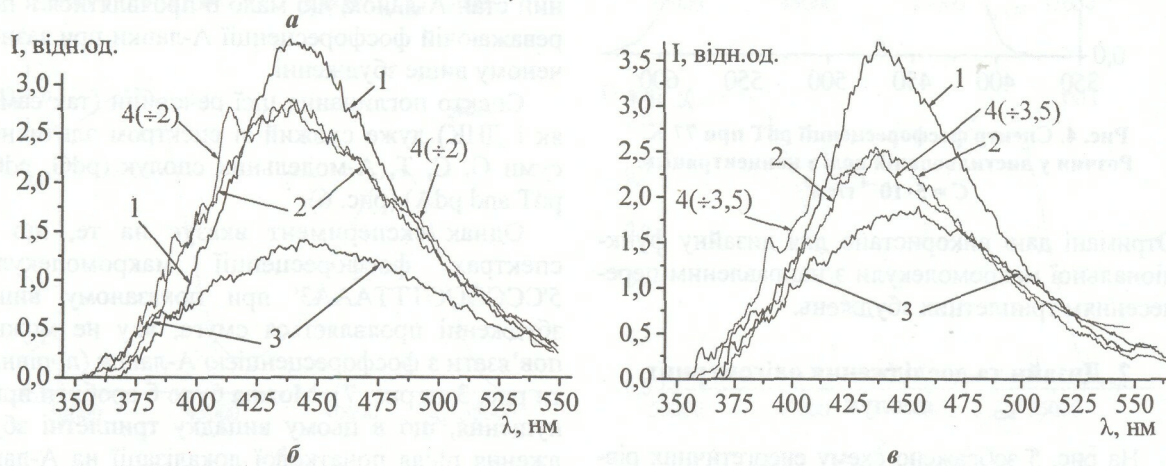


Рис. 7. Спектри фосфоресценції 5'CCCCCCCCCCCC3' при збудженні довжиною хвилі 1 - 300 НМ, 2 - 294 НМ, 3 - 263 НМ та 4 - адитивної суми pdC, pdG, pdT та pdA при температурах 77 (я), 35 (б) та 4,2 (б) К

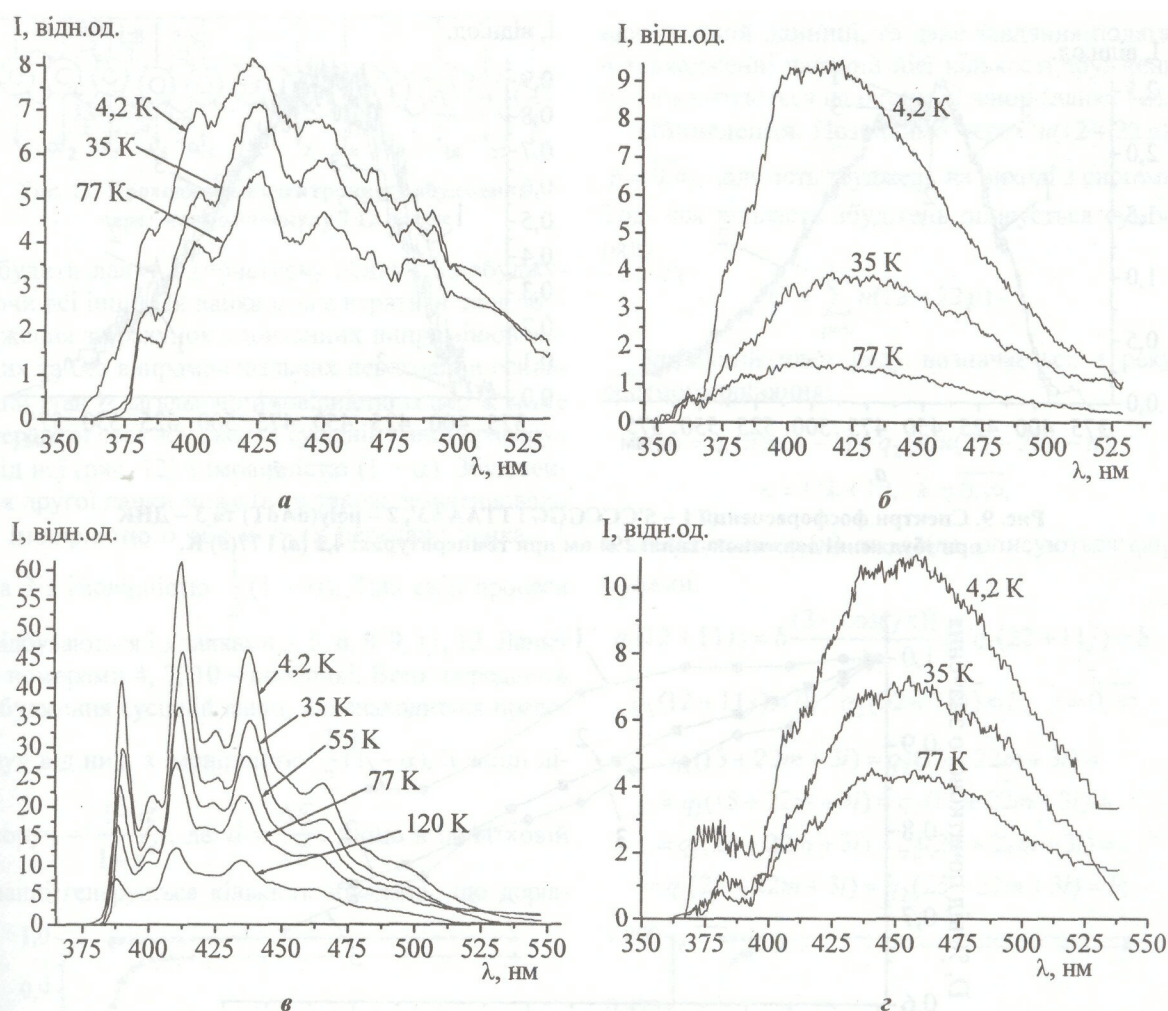


Рис. 8. Спектри фосфоресценції: а - 5'GGGGGGGGGGGGG3', 0-5'CCCCCCCCCCCC3',
б - 5'AAAAA3', в - 5'TTTTTTTTTTT3', г - 5'CCCGGGTTTAA3'

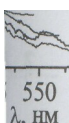
нювальною дезактивацією. У принципі, такі ексимери можуть утворюватись і в інших тріадах, перехоплюючи триплетні збудження. Цю версію перевірено, використовуючи спеціально створені олігомерні сполуки 5'CCCCCCCCCCCC3', 5'OGGGGGGGGGGGG3', 5'TTTTTTTTTTT3' і 5'AAAAA3' (що теж, як і 5'CCCGGGTTTAA3', складаються з 12 ланок). Спектри фосфоресценції цих сполук теж відрізняються від спектра фосфоресценції 5'CCCGGGTTTAA3' (рис. 8). Це означає, що CCC, GGG, TTT та AAA-послідовності в 3'CCCOCTTTAA3'-олігомерній молекулі не є місцями захоплення триплетних збуджень.

Іншим імовірним варіантом могла б бути локалізація триплетних екситонів на границях тріад, наприклад на АТ. Для перевірки цієї версії проведено дослідження фосфоресценції модельної макромолекули poly(pdApdT), де саме такі послідовності реалізуються. Справді, дослідження люмінесценції poly(pdApdT) продемонстрували, що спектр фосфоресценції цієї

речовини дуже близький до спектра олігомеру 5'CCCGGGTTTAA3' (до речі, за формою криві обох цих спектрів близькі до форми спектра фосфоресценції ДНК) (рис. 9).

Таким чином, АТ-послідовність в 5'CCCGGGTTTAA3' є пасткою триплетних збуджень.

З іншого боку, локалізація триплетних збуджень на АТ-послідовності має призвести до того, що буде однаковою початкова швидкість руйнування 5'CCCGGGTTTAA3' та poly(dAdT) під дією УФ-випромінювання. Справді, як можна побачити на рис. 10, швидкість зміни оптичної густини близька до відповідної швидкості для 5'CCCGGGTTTAA3'. Невелика відмінність подальшої швидкості руйнування 5'CCCGGGTTTAA3' від poly(dAdT), на наш погляд, пов'язана з локалізацією незначної частини триплетних збуджень на інших нуклеотидах, для яких руйнування під дією УФ-випромінювання відбувається набагато швидше.



м,
,2(β) K

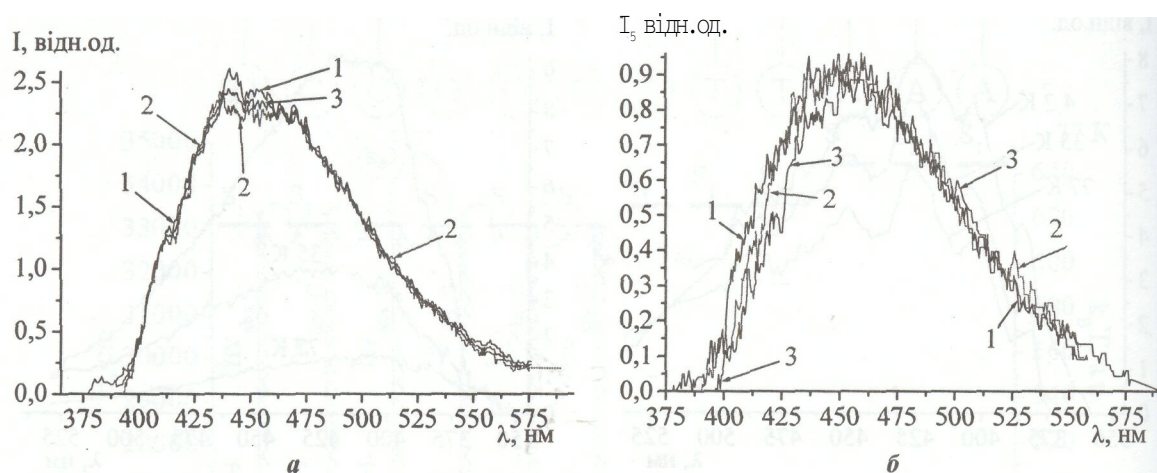


Рис. 9. Спектри фосфоресценції 1 - 5'CCCGGGTTTAAA3', 2 - poly(dAdT) та 3 - ДНК при збудженні довжиною хвилі 294 нм при температурах: 4,2 (а) і 77(б) К.

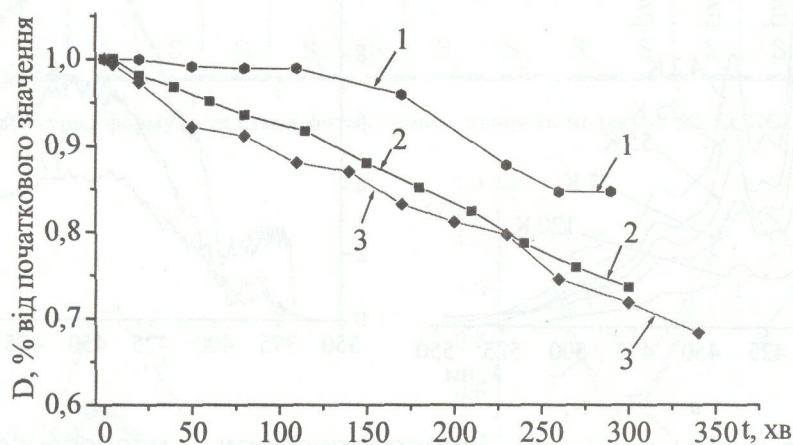


Рис. 10. Залежність оптичної густини від часу УФ-випромінювання: 1 - poly(dAdT), 2 - pdA, 3 - 5'CCCGGGTTTAAA3'

Підсумовуючи, маємо таку схему процесів, що відбуваються в молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3' (рис. 11): поглинання фотона в першій ланці, передача збудження вздовж макромолекули останній ланці (в даному випадку - дезоксиаденозину), а далі - дезактивація збудження з хімічною реакцією або безпосередньо з дезоксиаденозинової ланки, або після утворення ексиплексоподібного комплексу граничними (між тріадами) парами АТ.

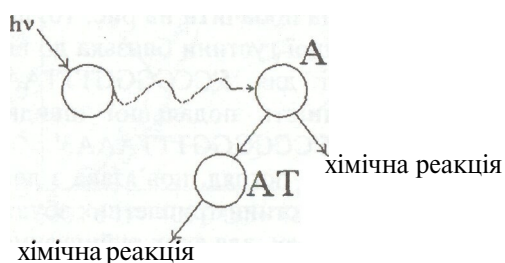


Рис. 11. Схема процесів у молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3'

3. Розрахунок проходження електронного збудження через макромолекулу з 12 ланок

З метою аналітичного опису процесу перенесення триплетних збуджень уздовж функціональної макромолекули 5'CCCGGGTTTAAA3' та порівняння з отриманими експериментальними даними було розроблено математичну модель проходження електронного збудження вздовж функціональної олігомерної макромолекули, близької до реальної, де враховується наявність зворотних екситонних струмів, що можуть бути значними при підвищенні температури, та багатоходовості міграції електронних збуджень (незважаючи на енергетичну асиметрію системи).

Постановка задачі. Розглянемо макромолекулу, що містить у своєму складі 12 π -електронних систем (ланок). Як уже було відзначено вище, енергетична структура системи така, що можна фотоном з певною довжиною хвилі

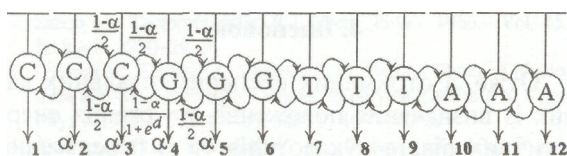
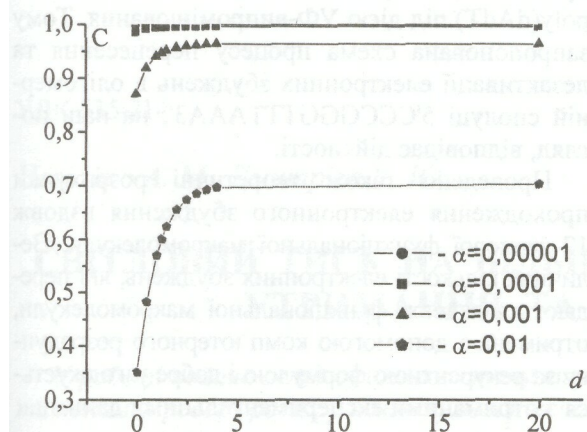


Рис. 12. Проходження електронного збудження через макромолекулу з 12 ланок

збудити ланку 1 (початкову ланку), не збуджуючи всі інші. Ця ланка може втратити своє збудження за рахунок спонтанних випромінювальних та без випромінювальних переходів в основний стан із загальною ймовірністю α або ж може передати своє збудження сусідній ланці праворуч від неї (рис. 12) з ймовірністю $(1 - \alpha)$. Збудження другої ланки може бути також дезактивовано з ймовірністю α або ж бути передано ланкам 1 та 3 з ймовірністю $1/2(1 - \alpha)$. Такі самі процеси

відбуваються і з ланками 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12. Ланки з номерами 4, 7, 10 – особливі. Вони передають збудження сусідній ланці, що знаходиться праворуч від них, з ймовірністю $\frac{1}{2}(1 - \alpha)$, а ланці ліворуч – $\frac{1-\alpha}{1+e^d}$, де $d = \frac{\Delta E}{kT}$. Якщо в початковій ланці генерується кількість збуджень, що дорівнює



ное умовній одиниці, то дане завдання полягає в знаходженні частини цієї кількості збуджень, що локалізуються на останній ланці (ланка 12).

Обчислення. Позначимо через $u(12 + 22p)$, $p = \overline{0, \infty}$, кількість збуджень на виході з системи. Тоді вся кількість збуджень описується сумою ряду

$$C = \sum_{p=0}^{\infty} u(12 + 22p).$$

Загальний член ряду визначається з рекурентного рівняння:

$$u(n) = q_1(n)u(n-1) + q_2(n)u(23 + 22k - n),$$

$$n = 11k + 12, \quad k = \overline{0, \infty},$$

а коефіцієнти $q_1(n)$ та $q_2(n)$ описуються формулами:

$$q_1(12 + 11j) = b \frac{(3 - \cos(j\pi))}{2}, \quad q_1(22 + 11j) = b,$$

$$q_2(12 + 11j) = 0, \quad q_2(22 + 11j) = b, \quad j = \overline{0, \infty};$$

$$q_1(13 + 22m + 3i) = q_2(13 + 22m + 3i) =$$

$$= q_1(15 + 22m + 3i) = q_2(15 + 22m + 3i) =$$

$$= q_1(24 + 22m + 3i) = q_2(24 + 22m + 3i) =$$

$$= q_1(25 + 22m + 3i) = q_2(25 + 22m + 3i) = b;$$

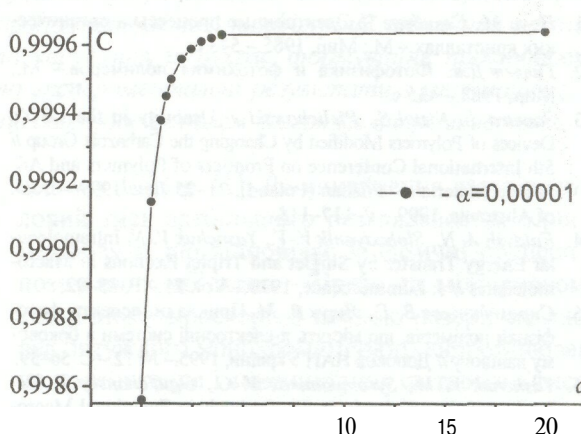
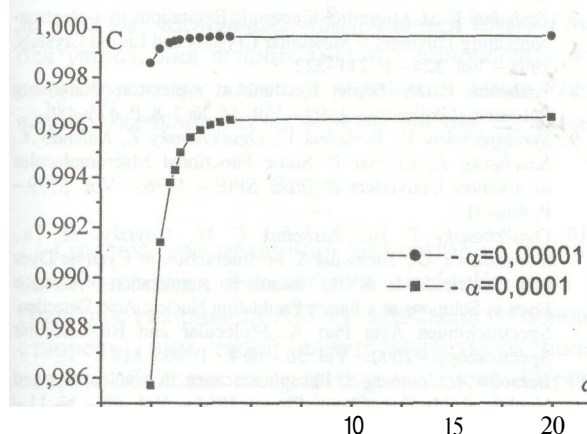
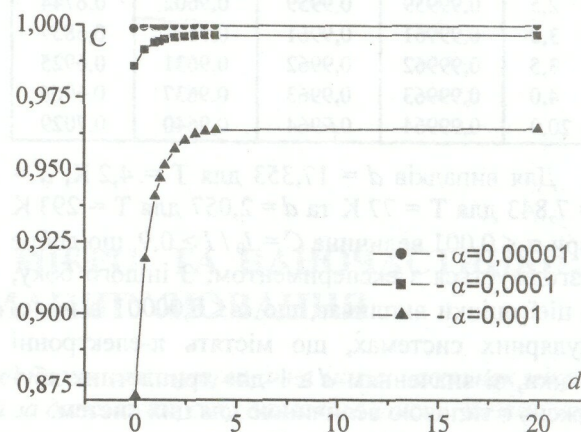


Рис. 13. Графік залежності значення C на виході від $d = \frac{\Delta E}{\Delta G}$

$$q_1(14 + 22m + 3i) = q_2(14 + 22m + 3i) = b_2;$$

$$q_1(26 + 22m + 3i) = q_2(26 + 22m + 3i) = b_1.$$

Початкові значення послідовності $u(n)$ мають вигляд:

$$u(1) = 2b; \quad u(2) = 2b^2; \quad u(3) = 2b^3; \quad u(4) = 2b_1b^3;$$

$$u(5) = 2b_1b^4; \quad u(6) = 2b_1b^5; \quad u(7) = 2b_1^2b^5;$$

$$u(8) = 2b_1^2b^6; \quad u(9) = 2b_1^2b^7; \quad u(10) = 2b_1^3b^7;$$

$$u(11) = 2b_1^3b^8; \quad u(12) = 2b_1^3b^9;$$

$$\text{де } b_2 = 1 - \alpha - b_1, \quad b_1 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \quad b = \frac{1 - \alpha}{\alpha}.$$

Розв'язок. Рекурентну формулу та величину C було запрограмовано на мові MAPLE7. Обчислення для $\alpha = 10^{-5}$ велося з точністю до 5 цифр після коми; для інших α - з точністю до 4 цифр.

Таблиця 2. Значення C на виході (на вході - 1)

d	α			
	0,00001	0,0001	0,001	0,01
0,0	0,99856	0,9857	0,8714	0,3522
0,5	0,99914	0,9914	0,9191	0,4819
1,0	0,99938	0,9938	0,9408	0,5697
1,25	0,99945	0,9983	0,9470	0,6000
1,5	0,99950	0,9950	0,9515	0,6235
2,0	0,99956	0,9956	0,9571	0,6554
2,5	0,99959	0,9959	0,9602	0,6744
3,0	0,99961	0,9961	0,9621	0,6857
3,5	0,99962	0,9962	0,9631	0,6925
4,0	0,99963	0,9963	0,9637	0,6966
20,0	0,99964	0,9964	0,9640	0,7029

Для випадків $d = 17,353$ для $T = 4,2$ К, $d = 7,843$ для $T = 77$ К та $d = 2,057$ для $T = 293$ К при $\alpha \leq 0,001$ величина $C = I_0 / I > 0,9$, що добре узгоджується з експериментом. З іншого боку, з цієї оцінки випливає, що $\alpha \leq 0,00001$ в молекулярних системах, що містять π -електронні ланки, зі значенням $d \geq 1$ для триплетних збуджень є типовою величиною для цих систем.

4. Висновок

Отже, з отриманих експериментальних даних із визначення положення збуджених енергетичних рівнів нуклеотидів та із перенесення електронних збуджень вздовж ланцюга досліджених олігомерних та полімерних макромолекул виявляється, що з відібраних π -електронмістких сполук рdA має найвищий синглетний рівень і найнижчий триплетний, тому він повинен бути у функціональній макромолекулі кінцевою ланкою, випромінювання якої в результаті мало б спостерігатись і через яку повинні реалізовуватись фотофізичні та фотохімічні реакції. Інші відібрані π -електронмісткі нуклеотидні молекули мають таку ієрархію енергетичних рівнів, що сприяє перенесенню триплетних збуджень в олігомерній нуклеотидній молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3' від триад CCC до триад AAA. Як свідчать експериментальні дані, електронні збудження в молекулі 5'CCCGGGTTTAAA3' локалізуються і дезактивуються не безпосередньо з дезоксиаденозинової ланки, а з ексиплексоподібного комплексу, що утворюється між АТ-парами на межі між триадами ТТТ та ААА. Це підтверджується також даними, отриманими при дослідженні руйнування молекул 5'CCCGGGTTTAAA3' та poly(dAdT) під дією УФ-випромінювання. Тому запропонована схема процесу перенесення та дезактивації електронних збуджень в олігомерній сполуці 5'CCCGGGTTTAAA3', на наш погляд, відповідає дійсності.

Проведено також теоретичні розрахунки проходження електронного збудження вздовж 12-ланкової функціональної макромолекули. Величина кількості електронних збуджень, які передаються вздовж функціональної макромолекули, отримана з допомогою комп'ютерного розрахунку за рекурентною формулою і добре узгоджується з отриманими експериментальними даними.

1. Поуп М., Свенберг Ч. Електронні процеси в органічних кристалах. - М.: Мир, 1985- 543 с.
2. Гиллет Дж. Фотофізика і фотохімія полімерів. - М.: Мир, 1988.-435с.
3. Sanetra J., Niziol S., Pielichowski J. Usability in the LED's Devices of Polymers Modified by Changing the Carbazole Group // 5th International Conference on Frontiers of Polymers and A(J, vanced Materials- Poznan (Poland). 21-25 June 1999- Book of Abstracts, 1999.-P. 117-118.
4. Faidysh A. N., Slobodyanik V. V., Yashchuk V. N. Intramolecular Energy Transfer by Singlet and Triplet Excitons in Macromolecules // J. Luminescence, 1979- Vol. 21.-P. 85-92.
5. Сыромятников В. Г., Яцук В. М. Прикладні аспекти фотофізики полімерів, що містять π -електронні системи в боковому ланцюгу//Доповіді НАН України, 1995,-№ 12.-С. 56-59.
6. Yashchuk V. M., Syromyatnikov V. G., Ogul'chansky T. Yu., Kudrya V. Yu., Kolendo O. Yu. Carbochain Functional Macromolecules with One-Way Direct Electronic Excitation Energy Transfer // Вісник Київського університету. Серія Фізика, 2000- Вип. 2.-С. 60-63.
7. Yashchuk V. M. Migrating Electronic Excitations in π -electron-containing Polymers // Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1998- Vol. 324- P. 211-222.
8. Yashchuk V. M. Triplet Excitons in π -electron Containing Polymers // Polimery- 1999.- Vol. 44, № 7-8, P. 475-480.
9. Syromyatnikov V., Yashchuk V., Ogul'chansky T., Kolendo A., Savchenko I., Kudrya V. Some Functional Macromolecules as Exciton Converters // Proc. SPIE.- 1996- Vol. 2779- P. 408-413.
10. Ogul'chansky T. Yu., Yashchuk V. M., Losytsky M. Yu., Kocheshev I. O., Yarmoluk S. M. Interaction of Cyanine Dyes with Nucleic Acids. XVII. Towards an Aggregation of Cyanine Dyes in Solutions as a Factor Facilitating Nucleic Acid Detection. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy-2000.-Vol. 56.-№4- P. 805-814.
11. Bersohn A., Isenberg I. Phosphorescence in Nucleotides and Nucleic Acids // J. Chem. Phys.- 1964- Vol. 40- № 11- P. 3175-3180.
12. Longworth J. W., Rahn R. O., Shulman R. G. Luminescence of Pyrimidines, Purines and Nucleotides at 77 K. The Effect of Ioni-

- zation and Tautomerization // J. Chem. Phys- 1966- Vol. 45.- № 8- P. 2930-2939.
13. Gueron M., Eisinger J., Shulman R. G. Excited States of Nucleotides and Singlet Energy Transfer in polynucleotides // J. Chem. Phys- 1967- Vol. 47- № 10- P. 4077-4091.
 14. Kudrya V. Yu., Yashchuk V. M., Dubey I. Ya. The Excited States of Nucleotides at Low Temperatures // 2nd International Young Scientist Conference «Scientific Problems of Optics & High Technology Material Science».- Kyiv (Ukraine). 25-26 October 2001.- Book of Abstracts.- PST 13.- P. 91.
 15. Kudrya V. Yu., Yashchuk V. M., Lossytskyy M. Yu., Dubey I. Ya. The Excited States and Energy Transfer in Some Functional Multicomponent Systems // 3rd International Young Scientists Conference «Problem of Optics & High Technology Material Science» (SPO2002).- Kyiv (Ukraine). 24-26 October 2002.- Book of Abstracts.- DP 7.- P. 220.

V. M. Yashchuk, V. Yu. Kudrya, G. P. Golovach, P. N. Prasad, H. Suga

SOME BASIC MODELS OF FUNCTIONAL MACROMOLECULES FOR NANOELECTRONICS AND NANOPHOTONICS: BLOCK-COPOLYMER FUNCTIONAL MACROMOLECULE WITH ONE-WAY DIRECT EXCITON CONDUCTIVITY

The processes of electronic excitation energy migration in specially designed and synthesized (on the base of nucleotides excited levels hierarchy obtained in this paper) oligomer nucleotide molecule 5'CCCGGGTTTAAA3' from triades CCC to triades AAA were investigated. The experimental data obtained prove that electronic excitations are localized and deactivated not directly from deoxyadenosine link but from the complex like exciplex which is created on the boundary between TTT and AAA triads. These results are confirmed by data obtained from the investigations of 5'CCCGGGTTTAAA3' and poly(dAdT) molecules destruction under UV-irradiation. Also the theoretical calculations of the electronic excitation passing through the 12 links of the functional macromolecule were done. The ratio of the number of excitons that reached the end of the macromolecule to the number of generated excitons in the initial unit was determined by computer calculations. These results are in good agreement with experimental data obtained.