



УДК 53.047  
ББК 22.33

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИПТОФАНА ГАУССОВЫМИ КРИВЫМИ

*Е.П. Конькова, Р.Ш. Затрудина*

Показано, что распределение Гаусса можно использовать для представления колебательных компонент спектров поглощения сложных органических молекул. Ширина гауссовой кривой являлась эмпирическим параметром, получаемым в процессе моделирования спектра. Электронный спектр, требующийся для моделирования, был получен в результате расчета методом *ab initio*.

*Ключевые слова:* триптофан, спектр поглощения, распределение Гаусса, колебательная компонента, квантово-химические методы расчета.

### Введение

Процесс развития патологических состояний биоткани сопровождается изменением относительного содержания некоторых хромофоров, в частности триптофана [10; 11]. Для определения концентрации хромофора в абсорбционной спектроскопии используют их спектры поглощения [8]. Однако немногие спектры поглощения растворов настолько характерные, чтобы их с уверенностью можно было приписать данному веществу. В большинстве случаев спектры имеют вид широких размытых полос, лишенных колебательной структуры [9]. В связи с этим первостепенное значение приобретает поиск способов получения более информативных тонкоструктурных спектров сложных молекул [1]. Для анализа экспериментальных спектров поглощения в качестве одного из физико-химических методов исследования применяют квантово-химические расчеты [4].

### 1. Моделирование спектра поглощения триптофана

Расчет электронного спектра триптофана проводился методом самосогласованного поля с использованием валентно-расщепленного базиса 3–21 ГФ, в котором каждая слейтеровская орбиталь для электронов внутренних оболочек аппроксимирована линейной комбинацией из трех гауссовых функций, а для валентных электронов вместо каждой слейтеровской орбитали используются две линейные комбинации гауссовых функций: одна – из двух, а другая – из одной примитивной гауссовой функции [там же].

Выбор базиса существенно сказывается на результатах неэмпирических расчетов. Увеличение числа базисных функций обычно позволяет точнее передать распределение электронной плотности в молекулах. Однако на практике приходится идти на компромисс между точностью расчета и затратами машинного времени, что не позволяет получать в случае сложных систем точность, удовлетворительную с точки зрения последующего сопоставления вычисленных и экспериментальных спектров. Это оказывается особенно актуальным при оценке ширин колебательных компонент спектра поглощения сложного органического соединения путем строгого кван-

тово-химического расчета колебательного спектра, поскольку приходится ограничиваться базами среднего (иногда минимального) размера или даже использовать полуэмпирические методы. Очевидно, что в этом случае в процесс моделирования спектра поглощения вносится значительный элемент произвола и теряется его универсальность, то есть оказывается, что различные характеристики молекулы нужно рассчитывать в разных базисах или разными методами.

По этой причине ширины колебательных компонент спектра поглощения молекул находятся на основании решения обратной спектральной задачи, то есть производится варьирование этих параметров таким образом, чтобы получить удовлетворительное совпадение модельной кривой и экспериментального спектра поглощения молекулы [6]. Такой выбор ширины никоим образом не носит характера подгонки теоретического электронно-колебательного спектра к эксперименту в широком спектральном диапазоне. Ширины колебательных компонент являются единственной информацией, получаемой из модельного спектра. Применение данного метода дало удовлетворительные результаты, показав тем самым его высокую работоспособность [2; 3; 12]. Квантово-химический расчет электронного спектра играет в данном случае роль первого приближения. При расчете колебательной структуры электронного спектра каждая колебательная компонента представляется в виде гауссовой кривой [5]. Ширины в данном подходе являются эмпирическими параметрами и обычно задаются одинаковыми для всех компонент. Однако в данной работе показано, что использование гауссовых кривых с различной шириной для аппроксимации колебательных компонент разных электронных переходов позволяет повысить эффективность моделирования спектров поглощения сложных молекул.

## 2. Результаты и обсуждения

Структурная формула молекулы триптофана представлена на рисунке 1. Из него видно, что для молекулы триптофана характерно наличие большого числа углеродных связей и связей с атомом водорода.

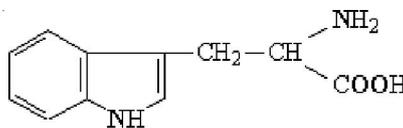


Рис. 1. Структурная формула молекулы триптофана

Спектроскопически активные переходы триптофана в диапазоне длин волн 200–280 нм, полученные в результате *ab initio* расчета, представлены на рисунке 2. Моделирование колебательной структуры спектра поглощения триптофана осуществлялось исходя из соображений наилучшего согласия суммарного модельного контура с экспериментальным спектром поглощения [7], также приведенным на рисунке 2.

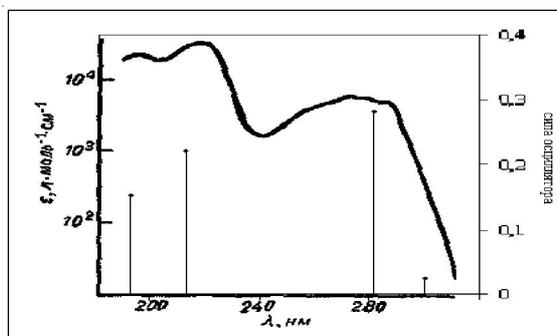


Рис. 2. Спектроскопически активные переходы триптофана, полученные в результате *ab initio*-расчета, и экспериментальный [там же] спектр поглощения триптофана ( $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения, рассчитанный на 1 моль мономерных единиц)

Из рисунка 2 видно, что экспериментальный спектр поглощения триптофана состоит из нескольких перекрывающихся широких полос. Длинноволновый максимум спектра поглощения триптофана приходится на 280 нм [7]. В рассчитанном электронном спектре поглощения триптофана в диапазоне длин волн 200–280 нм присутствовало 4 спектроскопически активных линии. Электронные переходы триптофана в данной области спектра приходились на 193, 214, 282 и 300 нм. Разным полосам поглощения отвечают электронные переходы разного типа. Полосе поглощения области 280 нм соответствует  $\pi$ - $\pi^*$ -электронный переход, локализованный на углеродных связях молекулы. Полосы поглощения экспериментального спектра в области 200 нм относятся к  $n$ - $\pi^*$ -электронным переходам, локализованным преимущественно на связях с атомом водорода.

Согласно [2] были определены ширины электронно-колебательных компонент, значения которых для разных электронных переходов оказались неодинаковыми. Модельный спектр поглощения триптофана представлял собой суперпозицию электронно-колебательных компонент. Полный контур построен в предположении, что ширины электронно-колебательных переходов, происходящих на 193, 214 и 300 нм, имеют значение 30 нм. Ширина электронно-колебательного перехода, происходящего на 282 нм, имеет значение 80 нм.

Сопоставление модельной кривой с экспериментальным [7] спектром поглощения триптофана представлено на рисунке 3. Сравнение спектров свидетельствует об их удовлетворительном согласии.

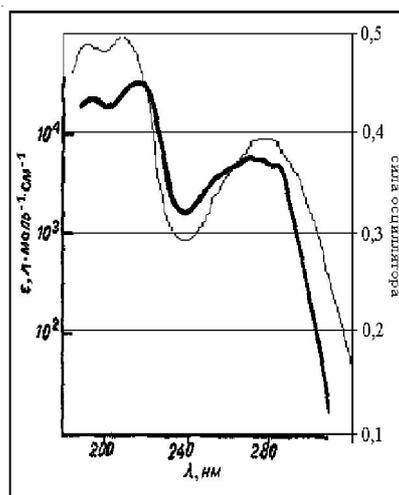


Рис. 3. Сопоставление модельной кривой с экспериментальным [там же] спектром поглощения триптофана

Полученный модельный спектр поглощения триптофана в целом хорошо передает особенности экспериментального спектра. Незначительные различия могут быть связаны с влиянием растворителя на экспериментальный спектр.

### 3. Выводы

Определены ширины электронно-колебательных компонент триптофана в диапазоне длин волн 200–280 нм, значения которых для разных электронных переходов оказались неодинаковыми. Использование гауссовых кривых с различной шириной для аппроксимации колебательных компонент разных электронных переходов позволяет повысить эффективность моделирования спектров поглощения сложных молекул. Данный подход может быть использован при оценке ширин колебательных компонент многоатомных систем, в частности органических молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов, В. Лазерная аналитическая спектроскопия / В. Антонов, Г. Беков, М. Большов [и др.]. – М. : Наука, 1986. – 318 с.
2. Баранов, В. / В. Баранов, Л. Грибов // Оптика и спектроскопия. – 1978. – Т. 45. – С. 463–471.
3. Баранов, В. / В. Баранов, Л. Грибов // Журн. приклад. спектроскопии. – 1979. – Т. 31. – С. 476–479.
4. Бурштейн, К. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Бурштейн, П. Шорьгин. – М. : Наука, 1989. – 98 с.
5. Грибов, Л. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул / Л. Грибов, В. Баранов, Б. Новосадов. – М. : Наука, 1984. – 325 с.
6. Грибов, Л. Теория инфракрасных спектров полимеров / Л. Грибов. – М. : Наука, 1977. – 239 с.
7. Калоус, В. Биофизическая химия : пер. с чеш. / В. Калоус, З. Павличек. – М. : Мир, 1985. – 466 с.
8. Левшин, Л. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция / Л. Левшин, А. Салецкий. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
9. Левшин, Л. Оптические методы исследования молекулярных систем. – Ч. 1. Молекулярная спектроскопия / Л. Левшин, А. Салецкий. – М. : Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
10. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2 т. Т. 1 / пер. с англ. под ред. В. Тучина. – М. : Физматлит, 2007. – 560 с.
11. Тучин, В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях / В. Тучин. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1984. – 384 с.
12. Zatrudina, R. / R. Zatrudina, E. Konkova // Optical Technologies in Biophysics and Medicine VIII. Proc. SPIE. – 2007. – V. 6535.

**MODELING OF OSCILLATORY COMPONENTS OF TRYPTOPHAN  
ABSORPTION SPECTRUM BY GAUSS DISTRIBUTION**

*E.P. Konkova, R.Sh. Zatrudina*

It is shown that Gauss distribution is possible to employ for presentation of oscillatory components of absorption spectra of complicated organic molecules. Gauss distribution width was empirical parameter derivable from spectrum modeling. Electronic spectrum required for modeling was obtained by ab initio computational method. This approach is recommended for general use.

**Key words:** *tryptophan, absorption spectrum, Gauss distribution, oscillatory component, quantum chemical calculations.*