

УДК 539.19

Д. И. Волкович, младший научный сотрудник
(Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси);
В. А. Кузьмицкий, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
(Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь);
К. Н. Соловьев, член-корреспондент, доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси)

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ INDO/Sm

В рамках метода INDO/S для родоначальников ряда тетрапирролов – молекул порфина и Mg-порфина – проведено варьирование и одноэлектронных, и двухэлектронных интегралов, на основании чего предложен его вариант, INDO/Sm. Методом INDO/Sm рассчитаны электронные спектры фундаментальных тетрапиррольных структур (хлорин, бактериохлорин, тетраазпорфин и др.); показано, что энергии Q -уровней согласуются с экспериментальными с погрешностью $\sim 300\text{--}700\text{ см}^{-1}$, в то время как в расчетах INDO/S она составляет $\sim 3000\text{ см}^{-1}$. Методом INDO/Sm выполнены расчеты нескольких рядов тетрапиррольных соединений: аналогов фталоцианина с пятичленными гетероароматическими циклами, фенилзамещенных порфиразинов, аналогов бактериохлорофилла и др. Полученные результаты совместно с экспериментальными данными позволили установить существенные спектрально-структурные корреляции.

We have undertaken variation of the parameters of the INDO/S method for both one-electron and two-electron integrals when performing the quantum-chemical calculations on porphin and Mg porphin molecules, and proposed a modified parameterization, INDO/Sm. Using the INDO/Sm method, we calculated the electronic spectra of tetrapyrrole fundamental structures, including chlorin, bacteriochlorin, tetraazaporphin, and results for the energy of Q levels are consistent with the experimental data with an accuracy of ca. $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, whereas the INDO/S calculation accuracy is ca. 3000 cm^{-1} . In the framework of the INDO/Sm method, we have carried out extensive calculations of several series of tetrapyrrole compounds, in particular, phthalocyanine analogues with five-membered heteroaromatic rings, phenyl substituted porphyrazines, bacteriochlorophyll analogues and others. The results obtained, together with experimental data, enabled establishing significant spectral-structural correlations.

Анализ результатов расчетов возбужденных электронных состояний. Сравнение результатов квантово-химических расчетов молекул тетрапирролов как полуэмпирическими, так и неэмпирическими и DFT/TDDFT-методами с экспериментальными данными показывает, что между ними имеется ряд существенных расхождений, в том числе для родоначальника ряда – молекулы порфина (H_2P) (см. [1] и цитированную там литературу):

1. Энергия уровней Q_x и Q_y систематически занижена, погрешность составляет $\delta E_Q \sim 3000\text{ см}^{-1}$. Энергия уровней B_x и B_y систематически завышена. Примерно в 4 раза завышена сила осциллятора переходов $G \rightarrow B_x$ и $G \rightarrow B_y$ (G – основное состояние). Приближение случайных фаз улучшает характеристики B -состояний, но энергия Q -состояний оказывается заниженной еще в большей мере.

2. Конфигурационный состав пары Q -состояний и пары B -состояний определяется главным образом электронными конфигурациями четырехорбитальной модели $a_u b_{3g}$, $a_u b_{2g}$, $b_{1u} b_{3g}$, $b_{1u} b_{2g}$. Вклад конфигураций $a_u b_{3g}$ и $b_{1u} b_{2g}$ слиш-

ком велик для состояния N_x , из-за чего сила осциллятора перехода $G \rightarrow N_x$ чересчур велика. Положение центра тяжести уровней B_x , B_y , N_x завышено – $\delta E_{\text{Core}} \sim 3500\text{ см}^{-1}$. В то же время экспериментально полоса Core H_2P по сравнению с магниевым комплексом (MgP) не претерпевает радикальных изменений, а полоса Core тетрабензопорфина расщеплена только на две компоненты.

Аналогичные недостатки имеют место и для молекулы MgP.

Параметризация INDO/Sm. В связи с вышесказанным в работе [1] нами проведены обширные расчеты молекул H_2P и MgP при варьировании параметров метода INDO/S. Их цель состояла в нахождении параметризации, которая позволила бы достичь улучшенного согласия расчетных данных с экспериментальными и была бы пригодной для описания электронных спектров других молекул рассматриваемого класса.

В полуэмпирических методиках часть матричных элементов оценивается на основе экспериментальных данных, а часть подгоняется.

К числу последних относятся недиагональные матричные элементы одноэлектронного гамильтониана $H_{\mu\nu}$ и интегралы электрон-электронного взаимодействия $\gamma_{\mu\nu}$ как функции межядерного расстояния R_{AB} . В методе INDO/S $H_{\mu\nu}$ определяются следующим образом:

$$H_{\mu\nu} = (\beta_A^0 + \beta_B^0) / 2 \cdot (\alpha_1 k_\sigma S_{\mu\nu}^\sigma + \alpha_2 k_\pi S_{\mu\nu}^\pi), \quad (1)$$

где β_A^0, β_B^0 – атомные параметры; α_1, α_2 – ориентационные множители; $S_{\mu\nu}^\sigma, S_{\mu\nu}^\pi$ – интегралы перекрывания АО по σ - или π -типу; k_σ, k_π – параметры, стандартные значения которых: $k_\pi = 0,585, k_\sigma = 1,287$. Интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ в методе INDO/S задаются формулой Нишимото – Матага, которую можно представить в виде

$$\gamma_{\mu\nu}(R_{AB}) = C \gamma_W / (C \gamma_W a_{\mu\nu} f_1 + R_{AB} f_2), \quad (2)$$

где $C = 27,2098 \cdot 0,529177$ эВ; $\gamma_W = 1,2$; $a_{\mu\nu} = [(\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu})/2]^{-1}$; $\gamma_{\mu\nu}$ выражены в электрон-вольтах (эВ), R_{AB} – в ангстремах (Å). В исходной формуле Нишимото – Матага $\gamma_W = f_1 = f_2 = 1$.

Молекулы H_2P и MgP . В большей части расчетов проводилось варьирование параметра π -электронного перекрывания k_π и факторов f_1 и (или) f_2 . Оказалось, что изменение только k_π ответственно за сдвиг уровней Q, B и N в одну и ту же сторону и положение центра тяжести Q - и B -уровней \bar{E}_{BQ} линейно зависит от k_π . Изменение f_1 при фиксированных значениях k_π оказывает влияние в первую очередь на расщепление $\delta E_{BQ} = (E_{By} + E_{Bx} - E_{Qy} - E_{Qx}) / 2$.

Полученные зависимости интерпретированы на основе результатов применения теории возмущений (ТВ) к нижним возбужденным состояниям молекул класса порфиринов [2], особенностями которых, как показано, определяются рамками четырехорбитальной модели и действием двух возмущений $\Delta\hat{H}^1$ и $\Delta\hat{H}^2$. Оператор $\Delta\hat{H}^1$ описывает отклонение двухэлектронного взаимодействия от хартри-фоковского у «невозмущенной» молекулы симметрии D_{4h} , а одноэлектронный оператор $\Delta\hat{H}^2$ задается возмущением, отвечающим переходу к рассматриваемой, «возмущенной» молекуле в соответствии с изменением структурных факторов, воздействия окружающей, внешних полей и т. п. В нулевом порядке ТВ в таком подходе энергия четырех уровней Q и B почти одинакова. Поэтому в простой теории Хюккеля \bar{E}_{BQ} будет определяться резонансным интегралом β , а в полуэмпирических аналогах метода ССП – матричными элементами вида (1); в итоге \bar{E}_{BQ} должна линейно зависеть от k_π . Учет двухэлектронного оператора $\Delta\hat{H}^1$ приводит к «расталкиванию» δE_{BQ} пар Q - и B -уровней относительно \bar{E}_{BQ} , тем самым δE_{BQ} зависит от интегралов электрон-электронного взаимодействия $\gamma_{\mu\nu}$.

Для H_2P расчет энергий (приведено в 10^3 см⁻¹) с $k_\pi = 0,680, f_1 = 2,0, f_2 = 1,0$ дает: $E_{Qx} = 16,3$ (16,3), $E_{Qy} = 19,5$ (19,3), $E_{Bx} = 25,3$ (25,0), $E_{By} = 25,7$ (25,7) для MgP : $E_Q = 18,5$ (17,3), $E_B = 27,1$ (24,4); для MgP с $k_\pi = 0,635, f_1 = 2,1, f_2 = 1,0$ получено $E_Q = 17,4$ (17,3), $E_B = 25,7$ (24,4) (в скобках данные эксперимента). Полученные результаты свидетельствуют о гораздо лучшем соответствии эксперименту данных INDO/Sm, чем вышеупомянутых данных полуэмпирических методов и методов ab initio или DFT/TDDFT.

В работах [1, 3–7] метод INDO/Sm применен для расчетов нескольких рядов тетрапиррольных соединений. Основные результаты можно суммировать следующим образом.

Фундаментальные тетрапиррольные структуры [1].

1. Для молекулы хлорина, так же как и для молекулы H_2P , предпочтительно сопоставление полосы Core только двух электронных переходов $G \rightarrow B_y$ и $G \rightarrow B_x$ с близкой энергией.

2. Последовательность уровней Q_x, Q_y, B_y, B_x молекулы бактериохлорина (H_2BX) находится в соответствии с предсказаниями ТВ [2] и поляризационными данными флуоресценции, и она отлична от последовательности Q_x, Q_y, B_x, B_y у молекулы H_2P .

3. Переход от молекулы H_2P к молекуле тетраазпорфина или порфиразина (H_2PA) сопровождается «перекачкой» интенсивности от переходов $G \rightarrow B_x, G \rightarrow B_y$ к переходам $G \rightarrow N_x, G \rightarrow N_y$, что соответствует «размытой» полосе Core, у которой более отчетливый максимум расположен в коротковолновой стороне.

Производные H_2P и H_2PA с аннелированным пятичленным гетероароматическим циклом (ряды с гетероатомами N, O, S) [3].

1. Аннелирование пятичленных циклов к пиррольному кольцу H_2P (NH-изомеры типа b) ведет к расширению главного пути сопряжения – от 18-членного циклополиена к 21-членному. У производных H_2P с аннелированием к пирроленовому кольцу (NH-изомеры типа a) и для обоих NH-изомеров a и b у производных H_2PA соответственно 18- и 16-членный циклополиены изолированы от 5-членных колец с шестью π -электронами. Симметрия центральной части молекулы близка к D_{2h} .

2. Электронные спектры поглощения на границе видимой и УФ-области у изомеров a производных H_2P определяются интенсивными переходами $G \rightarrow B_x$ и $G \rightarrow B_y$, а в случае H_2PA – в этой же области актуальны переходы $G \rightarrow B_x, G \rightarrow B_y, G \rightarrow N_x$ и $G \rightarrow N_y$.

Магниевый комплекс Mg-1,4-дiazеино-трибензопорфирина [4].

1. Энергия основного состояния у изомеров 6H и 1H (различие по положению атома водорода у diaзепинового фрагмента) невелико, т. е. возможна таутомерия.

2. Согласно с экспериментом для энергий Q -уровней (приведено 10^3 см^{-1}) лучше для геометрии, полученной методом DFT, чем для геометрии, полученной методом PM3.

$$\text{PM3: } E_{Q1} = 13,9, E_{Q2} = 15,2, \Delta E_{Q2Q1} = 1,3;$$

$$\text{DFT: } E_{Q1} = 14,9, E_{Q2} = 15,6, \Delta E_{Q2Q1} = 0,7;$$

$$\text{Эксп.: } E_{Q1} = 14,5, E_{Q2} = 15,3, \Delta E_{Q2Q1} = 0,8.$$

Фенилзамещенные порфирины с халькогенсодержащим гетероциклом [5, 6].

1. Геометрическая структура основного состояния молекул MgII, MgIIA, MgIIAФ₈, Mg{SN₂}IIA, Mg{SN₂}IIAФ₆ (Ф – фенил, {SN₂} – символическое обозначение гетероцикла) и соответствующих свободных оснований получена на основе метода DFT.

2. Для области полосы Core энергии переходов и распределение их интенсивностей существенным образом зависят от двугранного угла γ между фенильными кольцами и порфириновым макроциклом. Расчеты при $\gamma = 60^\circ$ позволяют с точностью $\sim 2000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ сделать отнесение полос в наблюдаемых спектрах поглощения и поляризационных спектрах флуоресценции.

Аналоги бактериохлорофилла [7]. Для выяснения факторов формирования наблюдаемого батохромного сдвига $\delta E_{Q1} \cong -300 \text{ см}^{-1}$ длинноволновой полосы бактериохлорофилла относительно бактериофеофитина *a* (что существенно для поиска потенциальных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии) рассмотрены свободные основания H₂BX, тетразабактериохлорина (H₂ТАБХ) и их магниевых комплексов (MgBX и MgТАБХ). Для пар H₂BX, MgBX и H₂ТАБХ, MgТАБХ детально проанализирован вклад одноэлектронных и двухэлектронных взаимодействий в сдвиг полосы Q_x . Показано, что батохромный сдвиг у пар тетрагидропроизводных обусловлен уменьшением орбитальной энергетической щели между нижней вакантной МО и верхней заполненной МО. При этом для обеих пар H₂BX, MgBX и H₂ТАБХ,

MgТАБХ одноэлектронный сдвиг орбитальных уровней велик; двухэлектронные вклады – как в энергию электронных конфигураций, так и за счет наложения конфигураций – оказывают компенсирующее «гипсохромное» действие. В итоге результирующий сдвиг δE_{Qx} для пар H₂BX, MgBX и H₂ТАБХ, MgТАБХ составляет соответственно $\delta E_{Qx} = -260$ и $\delta E_{Qx} = -150 \text{ см}^{-1}$. В целом рассчитанные электронные спектры рассмотренных молекул на количественном уровне согласуются с экспериментальными спектрами поглощения.

Литература

1. Кузьмицкий В. А., Волкович Д. И. Расчет электронного спектра порфина и его производных модифицированным методом INDO/S // ЖПС. 2008. Т. 75. С. 28–35.

2. Кузьмицкий В. А. Переходы в нижние синглетные и триплетные состояния молекул порфиринов: подход на основе теории возмущений и орбиталей ССП. Минск, 1988. 54 с. (Препринт / Акад. наук БССР, Ин-т физики; № 518).

3. Волкович Д. И., Кузьмицкий В. А., Стужин П. А. Расчеты модифицированным методом INDO производных порфина и порфирина с аннелированным пятичленным гетероароматическим циклом // ЖПС. 2008. Т. 75. С. 606–622.

4. Электронная структура и флуоресценция молекул Mg(II)-комплекса 1,4-дiazеинотрибензопорфирина / Кнюкшто В. Н. [и др.] // ЖПС. 2009. Т. 76. С. 365–375.

5. Porphyrines with annulated chalcogen-containing heterocycle: study of spectral-luminescence properties and quantum-chemical calculations of the excited electronic states / Solovyov K. N. [et al.] // Macroheterocycles / Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. С. 51–62.

6. Люминесценция и электронная структура молекул фенилзамещенных Mg-порфиринов с аннелированным халькогенсодержащим гетероциклом / Кнюкшто В. Н. [и др.] // Оптика и спектр. 2012. Т. 113. С. 401–417.

7. Расчет электронной структуры и спектров молекул аналогов бактериохлорофилла / Волкович Д. И. [и др.] // ЖПС. 2011. Т. 78. С. 171–180.

Поступила 05.03.2014