

На правах рукописи



Нечаев Владимир Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ  
АВ ИНИЦИАЦИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

01.04.05 – Оптика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Саратов 2006

Работа выполнена на кафедре прикладной оптики и спектроскопии  
Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского

Научный руководитель: Заслуженный работник высшей школы РФ,  
доктор физико-математических наук, профессор  
Березин Валентин Иванович

Официальные оппонен- доктор физико-математических наук, профессор  
ты: Бурова Татьяна Геннадиевна  
доктор физико-математических наук, профессор  
Уманский Игорь Маркович

Ведущая организация: Институт биохимии и физиологии растений  
и микроорганизмов РАН, г. Саратов

Защита диссертации состоится «14» сентября 2006 г. в 17.30 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.243.01  
при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского  
по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке  
Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



**Аникин В.М.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Электронно-колебательные спектры поглощения, флуоресценции с разрешенной колебательной структурой [1] и спектры резонансного комбинационного рассеяния (РКР) [2] позволяют получать данные о строении молекул в электронно-возбужденных состояниях, а также изучать механизмы вибронных взаимодействий в этих состояниях. Надежная количественная оценка изменения геометрической структуры молекул при электронном возбуждении, силовых полей и параметров вибронного взаимодействия возможна на основе прямого квантовомеханического расчета и последующего уточнения полученных величин путем применения эмпирических методов коррекции. Такой подход создает основу для исследования природы межмолекулярных взаимодействий и их спектральных проявлений.

Значительный интерес к исследованию электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул стимулируется их ключевой ролью во многих важных фотофизических и биохимических процессах, например, начальных стадиях фотосинтеза, электронно-конформационных взаимодействиях в активных центрах ферментов, а также в связи с разработкой [3] принципиально новых молекулярных электронных устройств на основе биомолекул.

Доступность лазеров с перестраиваемой в широком диапазоне частотой сделало спектроскопию РКР одним из основных методов исследования возбужденных состояний сложных молекул. Это прежде всего обусловлено возможностью изучать зависимости интенсивностей полос РКР различных порядков от частоты возбуждающего света, то есть исследовать профили возбуждения РКР, форма которых определяется свойствами резонансного состояния и взаимодействиями с другими электронными состояниями. Небольшое число усиливающихся колебательных полос в спектрах РКР по сравнению с классическим КР представляет важное преимущество при исследовании полимерных молекул или сложных хромофорсодержащих белковых структур, характеризующихся огромным числом колебательных мод.

При теоретическом анализе экспериментальных профилей возбуждения РКР обычно одновременно не учитывают изменение частот и форм нормальных колебаний при электронном возбуждении, вибронные взаимодействия. В связи с этим представляет интерес обобщить существующую модель явления и исследовать особенности влияния ее параметров на форму профилей возбуждения РКР колебательных полос различных порядков.

Необходимым этапом получения изменений структурных параметров сложных молекул является расчет силовых постоянных. Наиболее надежные данные о силовом поле могут быть получены в рамках

приближений теории функционала плотности. Последующее использование методик масштабирования квантово-механического силового поля Пулаи [4,5] и масштабирования частот [6] создает базис для количественного анализа спектров РКР сложных биологических хромофоров.

Увеличение точности предсказания резонансных вибронных спектров многоатомных молекул может быть достигнуто в первую очередь за счет более полного учета электронной корреляции [7] в *ab initio* расчетах. Принципиально новый подход к этой проблеме состоит в разработке методов, использующих явно коррелированные базисные наборы. Включение межчастичных расстояний в пробную волновую функцию в качестве переменных с неизбежностью приводит к необходимости рассчитывать многоэлектронные, многоцентровые интегралы на выбранном базисе. Поэтому актуальной задачей является поиск коррелированных функций, допускающих аналитическое вычисление всех необходимых матричных элементов молекулярного гамильтониана, а также разработку эффективных алгоритмов их расчета на компьютере.

Другой современной экспериментальной методикой исследования электронно-возбужденных состояний органических соединений является флуоресцентная спектроскопия молекул, охлажденных в сверхзвуковой расширяющейся струе инертного газа. Благодаря высокому разрешению вибронных спектров, получаемых в этих условиях, удастся более детально изучить проявления отклонений от адиабатического приближения, оценить константы вибронного взаимодействия и изменение геометрической структуры молекул при электронном возбуждении. Наличие большого числа полос в спектрах флуоресценции с индивидуальных вибронных уровней (SVL-флуоресценции), а также спектров возбуждения флуоресценции, отвечающих основным тонам, обертонам и их комбинациям, делает необходимым разработку комплекса программ для систематического анализа вибронных спектров многоатомных молекул.

**Цель работы.** Построение модели для теоретической интерпретации профилей возбуждения РКР многоатомных молекул, разработка методики анализа вибронных спектров на основе методов *ab initio* и теории функционала плотности и ее применение для интерпретации спектров гидрида лития, спектров флуоресценции глиоксаля, охлажденных в сверхзвуковой струе, и контуров возбуждения РКР аденозинтрифосфорной кислоты.

**В задачу исследования входит:**

– вывод аналитических формул для матричных элементов нерелятивистского молекулярного гамильтониана на базисе многочастичных коррели-

рованных функций Бойса-Гаусса, разработка алгоритмов и программ для их вычисления;

– апробация программы на примере расчета потенциальных кривых нескольких нижних электронно-возбужденных состояний молекулы LiH;

– нахождение изменения структуры молекул глиоксаля в первом синглетном и триплетном электронно-возбужденных состояниях методом *ab initio* (CIS, CAS) и функционала плотности (B3LYP, TD), интерпретация экспериментальных спектров резонансной флуоресценции глиоксаля, возбуждаемой с индивидуальных вибронных уровней;

– интерпретация профилей возбуждения РКР аденозинтрифосфорной кислоты;

– проведение квантово-механических расчетов методом функционала плотности B3LYP колебательных спектров и электронной структуры модельных соединений бактериохлорофилла (порфина, металлопорфинов, бактериохлорина, металобактериохлоринов, Mg-бактериопирофеофорбида, метилбактериофеофитина (a), этилбактериохлорофиллида (a));

– соотнесение форм нормальных колебаний для вышеперечисленных молекул, интерпретация их колебательных спектров и спектра РКР бактериохлорофилла (a).

**Научная новизна результатов.** Построена модель расчета профилей возбуждения РКР, учитывающая изменение частот и форм нормальных колебаний при электронном возбуждении, конечную ширину вибронных подуровней, линейное вибронное взаимодействие по механизму Герцберга-Теллера. Проведено исследование влияния параметров модели на форму контуров возбуждения РКР полос различных порядков; составлены алгоритмы и программы.

Получены выражения для матричных элементов трех- и четырехэлектронных операторов на детерминантах Слэтера для замкнутых оболочек. Предложен новый класс явно-коррелированных волновых функций, представляющий обобщение базисных функций Хиллерааса. Исследовано поведение электронной плотности вблизи точки двухчастичного каспа. Получены общие формулы для вычисления матричных элементов нерелятивистского молекулярного гамильтониана на базисе многочастичных функций Бойса-Гаусса.

Разработана методика и создан комплекс программ для анализа тонкоструктурных вибронных спектров многоатомных молекул. Проведен расчет распределения интенсивности в вибронно возмущенных спектрах SVL-флуоресценции глиоксаля и профилях РКР с ультрафиолетовым возбуждением аденинового хромофора в аденозинтрифосфорной кислоте.

#### **Научно-практическая ценность работы.**

Предложена модель и разработаны алгоритмы и программы для расчета

профилей возбуждения РКР многоатомных молекул. Результаты моделирования могут быть использованы при анализе спектров РКР сложных биоорганических соединений.

Разработан метод расчета молекулярных интегралов на базисе явно-коррелированных многочастичных функциях Бойса-Гаусса, который может применяться для высокоточных *ab initio* расчетов спектров и структуры молекул.

Развита методика анализа распределения интенсивности в вибронно возмущенных спектрах SVL-флуоресценции и возбуждения флуоресценции многоатомных молекул, охлажденных в сверхзвуковой струе. Она реализована в виде комплекса программ для персональных компьютеров.

Силовые поля порфина и его металлокомплексов, полученные при помощи квантово-механического расчета методом функционала плотности, могут быть использованы для интерпретации колебательных и вибронных спектров замещенных порфина сложного строения и классификации их колебаний.

Колебательные частоты и структурные параметры этилбактериохлорофиллида (а) могут найти применение при фундаментальных исследованиях механизма разделения и переноса зарядов в реакционных центрах фотосинтеза под действием света.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием обоснованных физических моделей и методов расчета, а также качественным и количественным согласием теоретических данных, полученных в настоящей работе, с известными экспериментальными данными и независимыми исследованиями других авторов в пределах точности используемых приближений.

**На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

1. Эффект перепутывания нормальных координат при электронном возбуждении многоатомных молекул (эффект Душинского) может приводить к резкому изменению формы профилей возбуждения резонансного комбинационного рассеяния.
2. Волновая функция, выбранная в виде линейной комбинации базисных функций Бойса-Гаусса с явной зависимостью от межчастичных расстояний, корректно описывает поведение электронной плотности в окрестности особых точек кулоновского потенциала и может быть использована для проведения высокоточных расчетов спектров многоатомных молекул и нахождения модельных обменно-корреляционных функционалов плотности.
3. Новый класс явно-коррелированных базисных функций для высокоточных расчетов трехчастичных кулоновских систем. Правило вычисления

матричных элементов четырехэлектронных операторов на определителях Слэтера для замкнутой оболочки.

4. Интерпретация спектров SVL-флуоресценции и возбуждения флуоресценции глиоксаля, охлажденных в сверхзвуковой струе. Структуры, колебательные частоты и интенсивности полос в спектре инфракрасного поглощения для модельных соединений бактерио-хлорофилла (А) (бактериохлорина, Mg-бактериохлорина, Mg-бактериопирофеофорбида, метилбактериофеофитина (a), этилбактерио-хлорофиллида (a)), вычисленные методом функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31G(d).

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:

XX Всесоюзный съезд по спектроскопии (Киев 1988), Всесоюзный семинар "Спектроскопия свободных сложных молекул" (Минск, 1989), III Европейской конференции по спектроскопии биологических молекул (Болония, 1989, Италия), IV Всесоюзная конференция по спектроскопии комбинационного рассеяния (Ужгород, 1989), XIX Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии (Дрезден, 1989 ГДР), IV Европейской конференции по атомной и молекулярной физике (Рига 1992, Латвия), Десятый всесоюзный симпозиум и школа по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Омск, 1991), DFT'97 Density Functional Theory (Vienna, Austria, 2-6.09.1997), 8<sup>th</sup> European Conference of Biological Molecules (The Netherlands, Twente, 1999), XI Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Саратов, 2002), The 2<sup>nd</sup> International Conference on Advanced Vibration Spectroscopy (ICAVS-2, University of Nottingham, UK, 2003), XVI International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (Sevastopol, Ukraine, 25.05-1.06.2003), IV съезд фотобиологов России (Саратов, 2005)

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 12 научных публикациях, в том числе 10 – в центральной и зарубежной печати, 2 – в научных сборниках.

**Связь с государственными программами.** Работа по теме диссертации выполнялась в рамках следующих программ:

- Развитие аналитических и вычислительных методов молекулярной спектроскопии, анализ структуры и динамики биоорганических комплексов и жидких кристаллов № Гос. Регистрации 01.960.006812;
- Исследование и моделирование нелинейных динамических процессов в сложноорганизованных электродинамических, оптических и радиотехнических структурах НИР НИИМФ СГУ № 2.12.01.

**Личный вклад диссертанта.** Все основные результаты, на которых базируется диссертация, получены лично автором. В большинстве работ, которые написаны в соавторстве, диссертанту принадлежит постановка задач и интерпретация результатов. Разработка алгоритмов расчета профилей возбуждения РКР и тонкоструктурных вибронных спектров принадлежит автору. Общий алгоритм вычисления многомерных интегралов Франка-Кондона был любезно предоставлен профессором Березиным В.И.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, общего заключения, списка литературы и приложения, содержит 164 страницы машинописного текста, включает 10 таблиц, 18 рисунков; список литературы имеет 194 названия.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения и результаты, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор основных направлений развития вибронной теории резонансного комбинационного рассеяния света. Подробно рассмотрен метод суммирования по состояниям и теория преобразования Хижнякова-Техвер. Показано, что в рамках первого направления могут быть сравнительно просто изучены отклонения от так называемой основной модели, учитывающей только сдвиг минимума гармонической потенциальной поверхности при электронном возбуждении молекулы.

Рассмотрены методы вычисления многомерных интегралов Франка-Кондона, необходимые для расчета распределения интенсивности в вибронных спектрах спектров различных типов с учетом перепутывания нормальных координат (эффект Душинского) основного и электронно-возбужденного состояния многоатомной молекулы.

На примере модели, включающей два полносимметричных колебания (см. Рис.1) исследовано влияние отклонений от основной модели на профили возбуждения РКР. Показано, что эффект Душинского может приводить к резкому изменению интенсивностей полос РКР вследствие интерференционных эффектов среди интегралов Франка-Кондона, входящих в суммы по состояниям для компонент тензора поляризуемости молекулы.



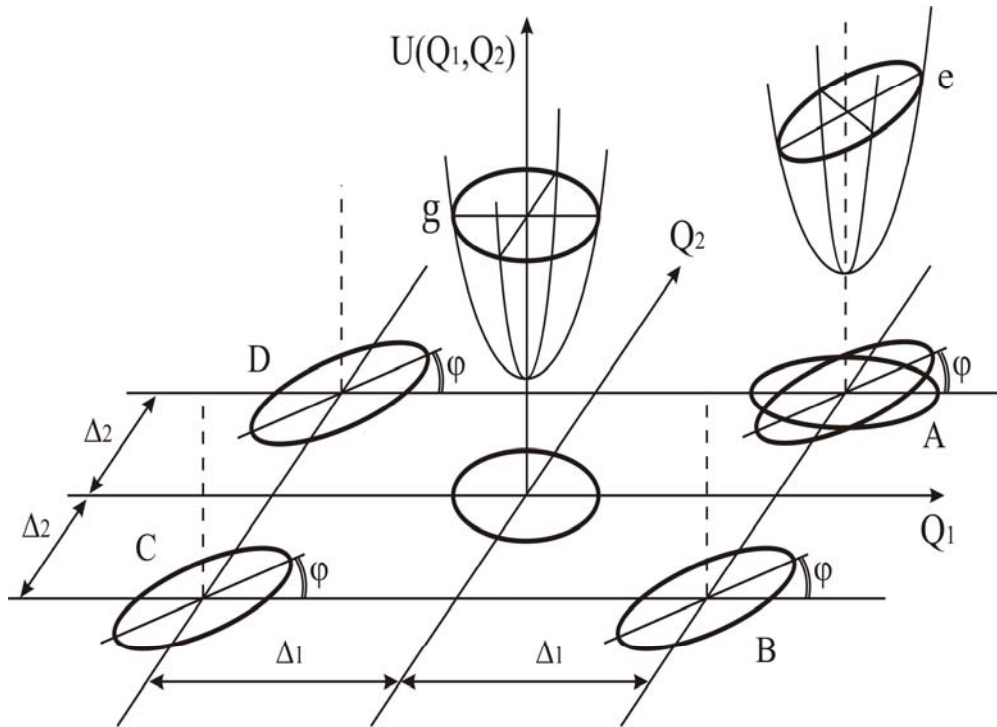


Рис.1 Поверхности потенциальной энергии основного (g) и возбужденного (e) электронных состояний для модельной системы, содержащей два полносимметричных нормальных колебания ( $Q_1, Q_2$ ). При наличии эффекта Душинского ( $\varphi \neq 0$ ) одновременное изменение знаков у всех смещений нормальных координат ( $\Delta_1, \Delta_2$ ) не влияет на распределение интенсивности в вибронных спектрах ( $A \sim C, B \sim D$ ), но соответствует различным изменениям в геометрических параметрах системы.

**Вторая глава** посвящена развитию нового квантово-механического метода расчета электронной структуры многоатомных молекул, в основе которого лежит использование волновой функции по базису с явным включением межчастичных расстояний. Предложен новый тип базисных явно-коррелированных функций, представляющий обобщение известных функций Хиллерааса

$$\chi(r_1, r_2, r_{12}) = (1 - \gamma r_{12}) \exp(-\alpha r_{12}^2 - \beta r_{12} - b r_1 - c r_2),$$

где  $\gamma, \alpha, \beta, b, c$  – вариационные параметры.

На примере расчетов ряда двухэлектронных атомов показано, что новый тип функций обеспечивает более высокую скорость сходимости вариационного ряда по сравнению с уже известными базисными наборами.

Для расчета молекул предложено использовать многочастичные функции Бойса-Гаусса

$$\chi(\mathbf{a}, \mathbf{A}, \mathbf{c}, \mathbf{r}_i, r_{ij}) = \exp\left(-\sum_i a_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{A}_i)^2 - \sum_{i,j} c_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2\right),$$

где  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  - расстояние между электронами с номерами  $i$  и  $j$ ,  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{A}_i|$  - расстояние от  $i$ -того электрона с радиус-вектором  $\mathbf{r}_i$  до центра  $\mathbf{A}_i$ ;  $a_i$ ,  $c_{ij}$  - нелинейные вариационные параметры базисной функции.

Выведены аналитические формулы для всех необходимых матричных элементов нерелятивистского гамильтониана. Приводятся правила нахождения матричных элементов для трех- и четырехэлектронных операторов на определителях Слэтера.

Для молекулы LiH выполнены расчеты потенциальных кривых в широком диапазоне расстояний для основного и четырех возбужденных синглетных состояний, показанных на Рис.2.

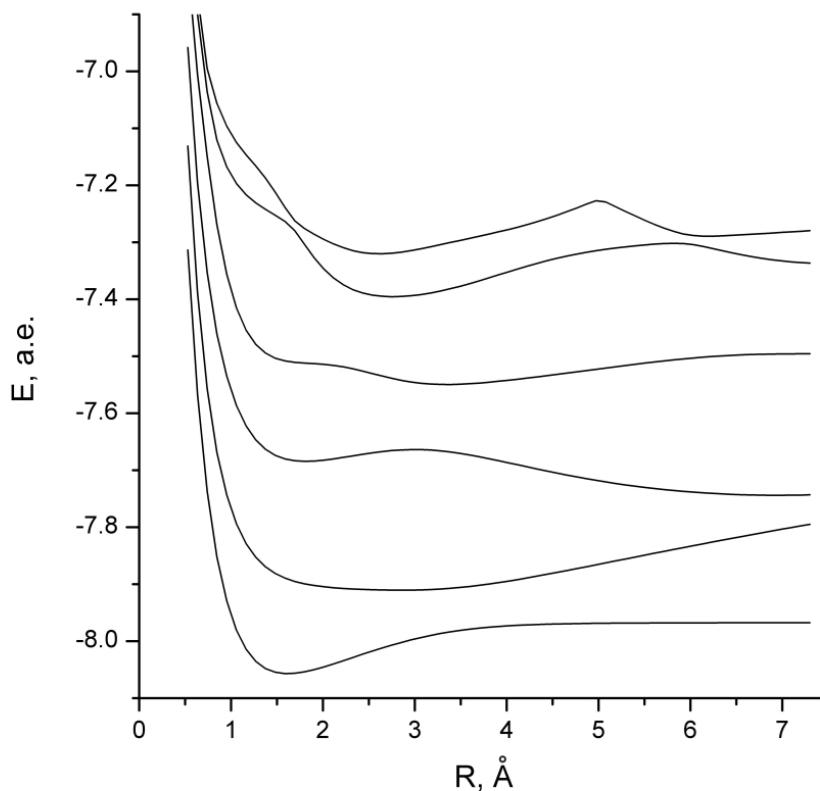


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и пяти синглетных электронно-возбужденных состояний молекулы LiH, рассчитанные с базисным набором 240 частично оптимизированных явно коррелированных функций Бойса-Гаусса.

При помощи численного решения одномерного уравнения Шредингера получены ангармонические частоты для основного и первого электронно-возбужденного состояния и вычислены интенсивности вибронных переходов спектра поглощения и флуоресценции.

**В третьей главе** с использованием силового поля, найденного в рамках приближения B3LYP/6-311+G(d,p) [8], известных экспериментальных

частот изотопических производных транс-глиоксаля в состоянии  ${}^1A_u$  получено силовое поле и геометрическая структура молекулы в этом состоянии. Проведен расчет распределения интенсивности в спектрах SVL-флуоресценции из различных вибронных уровней с учетом как Франк-Кондоновского, так и Герцберг-Теллеровского вкладов (Рис.3).

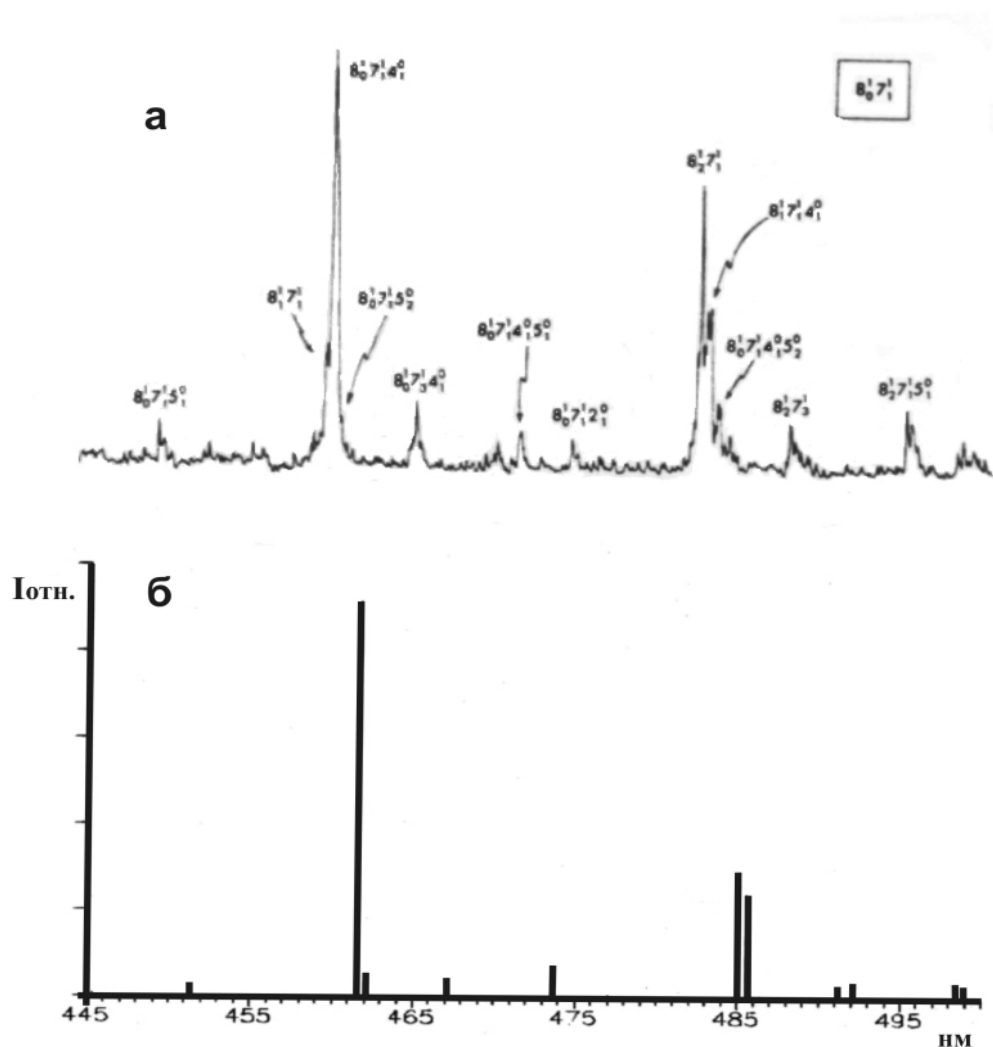


Рис.3. Сравнение экспериментального (а) и теоретического (б) спектра резонансной флуоресценции, возбуждаемой из индуцированного механизмом Герцберга-Теллера вибронного уровня  $8_0^1 7_1^1$  для молекулы глиоксаля.

Обнаружено заметное вращение Душинского для двух полносимметричных колебаний  $1745\text{ см}^{-1}$  и  $1065\text{ см}^{-1}$ , которое объясняет появление “аномально” интенсивных комбинационных полос в спектре флуоресценции, полученной резонансным возбуждением на уровень  $2_0^1$ .

С целью интерпретации спектров РКР и контуров возбуждения аденозинтрифосфорной кислоты (см. Рис.4) выполнен ab initio расчет структуры

и частот нормальных колебаний молекулы аденина во втором электронно-возбужденном состоянии.

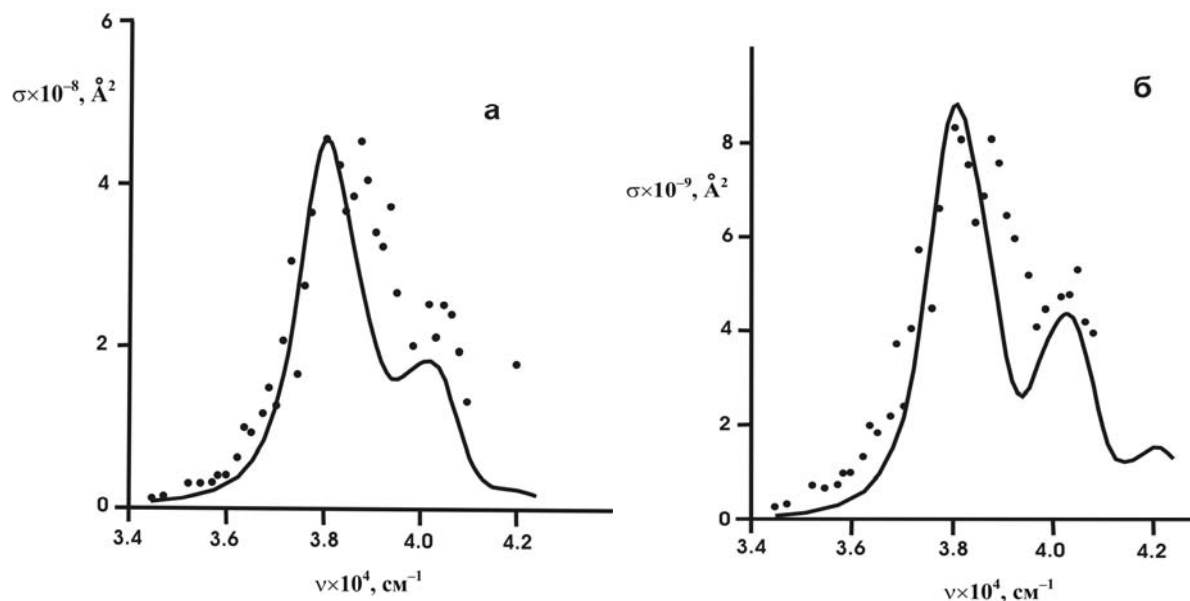


Рис.4. Теоретические и экспериментальные профили возбуждения РКР аденозинтрифосфорной кислоты для двух колебаний:  $1333 \text{ см}^{-1}$  (а),  $1482 \text{ см}^{-1}$  (б).

Матрица силовых постоянных основного состояния получена в приближении V3LYP/6-311+G(d,p) [8]. Проведено моделирование экспериментальных профилей возбуждения РКР аденозинтрифосфорной кислоты в рамках основной модели, т.е. без учета изменения частот и эффекта Душинского. Параметры смещений нормальных координат для наиболее интенсивных полос спектра РКР использованы для оценки изменений структуры аденинового фрагмента при электронном возбуждении в актуальное в рассеянии электроно-возбужденное состояние.

**В четвертой главе** представлены результаты квантово-механических расчетов колебательных спектров модельных соединений бактериохлорофилла (А) (хлорина, Mg- и Zn-хлорина, бактериохлорина, Mg-бактериопирофеофорбида, этилбактериохлорофиллида (а)), выполненные с использованием комплекса программ [8]. Дана интерпретация спектра резонансного комбинационного рассеяния бактериохлорофилла (а). Проведено соотнесение форм нормальных колебаний Mg- и Zn-хлорина и хлорина. Обнаружено, что около 54% всех частот меняются незначительно (в пределах от 0 до  $10 \text{ см}^{-1}$ ). Частоты восьми плоских колебаний хлорина при переходе к его металлокомплексам изменяются свыше  $40 \text{ см}^{-1}$ . Это колебания с частотами:  $\nu = 96 \text{ см}^{-1}$  – трансляция PI,PII,PIII,PIV -;  $\nu = 286 \text{ см}^{-1}$  – трансляция PI,PIII +;  $\nu = 301 \text{ см}^{-1}$  – ”дыхание” всего макроцикла;  $\nu = 956 \text{ см}^{-1}$  – ”дыхание” PI,PIII +;  $\nu = 976 \text{ см}^{-1}$  – симметричное сжатие пиррольных

колец P1,P3 -;  $\nu = 1169 \text{ см}^{-1}$  – симметричное сжатие пиррольных колец P1,P3 +;  $\nu = 1363 \text{ см}^{-1}$  – асимметричное сжатие пиррольных колец P1,P3;  $\nu = 1487 \text{ см}^{-1}$  – изменение длины связи  $C_{\beta}-C_{\beta}$  P1.

Важно отметить, что подобная закономерность наблюдается при переходе от свободного основания порфина к его металлокомплексам. У порфина при введении атома металла в центр макроцикла также максимально изменяются частоты восьми колебаний, которые аналогичны по форме вышеперечисленным колебаниям.

Атом магния в сложных белках, содержащих хлорофилл, является пяти координированным. Четыре координационные связи образованы атомами азота тетрапиррольного кольца, а пятая связь – атомом азота имидазольного цикла гистидинового остатка, расположенного почти перпендикулярно плоскости макроцикла хлорофилла (бактериохлорофилла (а)) (рис.5а).

На основании квантово-механических расчетов структуры и ИК-спектров модельных комплексов координированного хлорофилла (Mg-порфин-имидазол и Mg-хлорин-имидазол (рис.5б) показано, что при образовании комплексов основное изменение структуры заключается в выходе атома Mg из плоскости макроцикла на  $0.345 \text{ \AA}$  в Mg-порфин-имидазоле и на  $0.339 \text{ \AA}$  в Mg-хлорин-имидазоле.

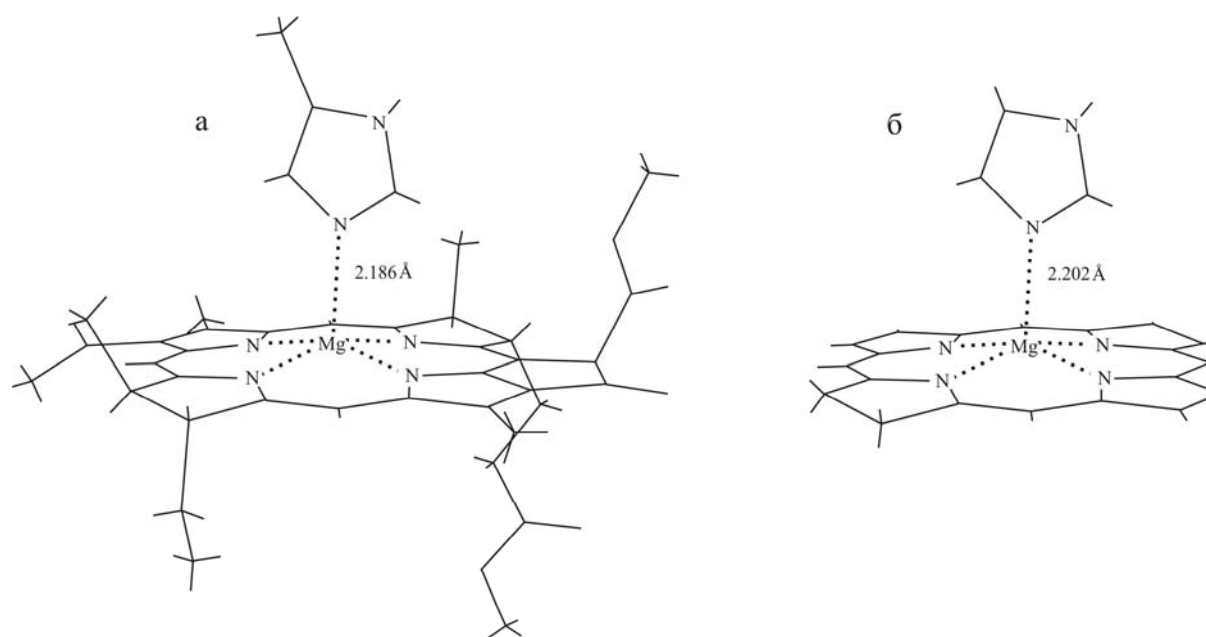


Рис.5. Строение комплексов метилбактериохлорофиллид (а)-метилимидазол а); Mg-хлорин-имидазол б), полученных в результате расчетов методом B3LYP/6-31G(d)

Все длины CN связей пиррольных колец уменьшаются не более чем на  $0.004 \text{ \AA}$ , CC связей увеличиваются на  $0.004 \text{ \AA}$ , CC метиновых мостиков – на  $0.002 \text{ \AA}$ . Изменения в длинах других связей менее  $0.001 \text{ \AA}$ . Изменения

углов в основном локализованы в области координационного узла и не превышают  $1.7^\circ$ . Представлены результаты квантовомеханического расчета частот нормальных колебаний молекулы бактериохлорина. Проведено соотнесение форм нормальных колебаний этой молекулы и свободного основания порфина. Выявлены колебания бактериохлорина, которым нет аналогов в порфине. Обнаружено, что основная масса частот понижается при переходе от порфина к бактериохлорину. Около половины всех частот изменяются мало –  $\Delta\nu$  лежит в интервале от 0 до  $20 \text{ см}^{-1}$ .

Впервые проведено соотнесение форм нормальных колебаний молекулы Mg-бактериопирофеофорбида и молекулы Mg-бактериохлорина. Определены характерные колебания Mg-бактериопирофеофорбида, связанные с дополнительным пятым кольцом, которым нет соответствия в Mg-хлорине. Обнаружено, что при переходе от Mg-бактериохлорина к Mg-пирофеофорбиду подавляющее большинство частот изменяется мало ( $\Delta\nu$  от 0 до  $10 \text{ см}^{-1}$ ).

На основании соотнесения колебаний Mg-бактериопирофеофорбида с колебаниями Mg-бактериохлорина построена корреляционная таблица. Впервые сделано полное соотнесение и интерпретация нормальных мод модельных соединений бактериохлорофилла от порфина до Mg-бактериопирофеофорбида в терминах колебаний их структурных элементов (метиновых мостиков, пиррольных колец и координационного узла).

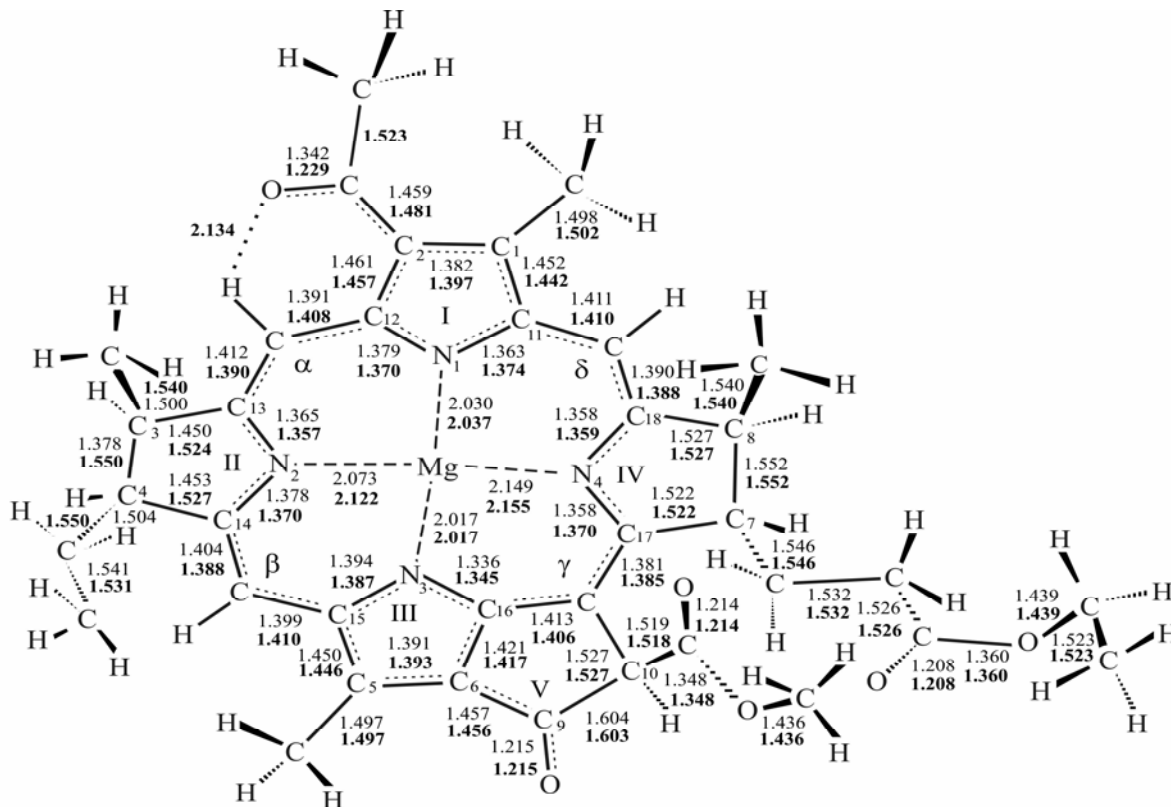


Рис.6. Структурная формула молекулы этилбактериохлорофиллида (а)

В качестве реалистичной модели бактериохлорофилла (а) был выбран этилбактериохлорофиллид (а) (рис.6). Сравнение геометрии, рассчитанной в настоящей работе и найденной методом рентгеноструктурного анализа, показало их хорошее согласие: средняя ошибка для длин связей хлоринного макроцикла не превышает  $0.02 \text{ \AA}$  и  $1^\circ$  для углов.

Представлен квантово-механический расчет частот нормальных колебаний, наблюдаемых в спектре резонансного комбинационного рассеяния бактериохлорофилла (а), а также его изотопозамещенных типов  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}+^{15}\text{N}$ . Выполнено отнесение и проведена интерпретация (см. Табл.) колебательных частот в спектре резонансного комбинационного рассеяния при резонансном возбуждении в полосе Core (457,9 нм).

### Таблица.

Сравнение экспериментальных РКР и рассчитанных частот природного бактериохлорофилла (А) ( $NA$ ), его изотопозамещенного  $^{15}\text{N}$  и их интерпретация. Типы симметрии соответствуют аналогичным колебаниям в бактериохлорине.

$NA$	$^{15}\text{N}$	$\Delta_{\text{эксп}}$	$NA$	$^{15}\text{N}$	$\Delta_{\text{теор}}$	Интерпретация
$\nu_{\text{эксп}}$			$\nu_{\text{теор}}$			
1288	1278	-10	1282	1281	-1.2	$Q(C_\alpha N)$ (PII, PIV), (?)
1340	1330	-10	1336	1334	-2.0	$Q(C_\alpha N)$ (PI), (?)
1361	1355	-6	<b>1356</b>	<b>1351</b>	<b>-5.3</b>	$Q(C_\alpha N)$ (PI), $B_{3u}$
–	1391	–	1392	1390	-1.2	$Q(C_\alpha C_b)$ (PI), $A_g$
1424	1426	+2	1428	1426	-2.7	$Q(C_\alpha C_b)$ (PIII), $B_{2u}$
1450	–	–	1440	1434	-5.7	$Q(C_\alpha C_m)$ , $B_{1g}$
1463	1461	-2	<b>1460</b>	<b>1458</b>	<b>-2.7</b>	$Q(C_\alpha C_m)$ , $A_g$
1493	1494	+1	1496	1494	-1.8	$Q(C_\beta C_{\beta'})$ (PI), $B_{2u}$
1533	1531	-2	<b>1532</b>	<b>1529</b>	<b>-2.8</b>	$Q(C_\alpha C_m)$ , $A_g$
1611	1611	0	<b>1605</b>	<b>1604</b>	<b>-0.2</b>	$Q(C_\alpha C_m)$ , $A_g$

Примечание. Выделенным шрифтом отмечены значения вычисленных частот, изотопические сдвиги которых совпадают в пределах погрешности с экспериментальными. Римскими цифрами указаны номера пиррольных колец.

Отнесение и интерпретация низкочастотной области спектра ( $184 - 1050 \text{ см}^{-1}$ ), показали, что рассчитанные частоты хорошо согласуются с экспериментальными. В этой области преимущественно активны плоские колебания макроцикла с небольшим вкладом заместителей.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При учете эффекта Душинского профиль возбуждения РКР зависит от относительных знаков  $u$  компонент вектора смещений минимума адиабатического потенциала. Знаки смещений не играют роли лишь в отсутствии эффекта Душинского. Обнаружена значительная чувствительность профилей РКР к углу поворота системы нормальных координат и слабая – к изменению частот колебаний в возбужденном электронном состоянии.

2. Предложен новый тип базисных функций, являющихся обобщением классических функций Хиллерааса, который обеспечивает наибольшую скорость сходимости вариационного ряда.

3. Разработана программа для проведения *ab initio* расчетов электронной структуры многоатомных молекул на базисе явно-коррелированных многочастичных функций Бойса-Гаусса и на примере вычисления потенциальных кривых пяти электронно-возбужденных состояний молекулы LiH продемонстрирована его применимость для высокоточных расчетов резонансных вибронных спектров.

4. С использованием методов конфигурационного взаимодействия выполнена оценка изменения структуры молекулы глиоксаля в первом электронно-возбужденном состоянии  $1A_u$  и проведена теоретическая интерпретация спектров резонансной флуоресценции глиоксаля, возбуждаемых с индивидуальных вибронных уровней. Обнаружено вращение Душинского для двух полносимметричных колебаний  $1745\text{ см}^{-1}$  и  $1065\text{ см}^{-1}$ , которое объясняет появление “аномально” интенсивных комбинационных полос в спектре флуоресценции, полученной возбуждением на уровень  $2_0^1$ .

5. Проведено моделирование экспериментальных профилей возбуждения РКР аденозинтрифосфорной кислоты. Параметры смещений нормальных координат для наиболее интенсивных полос спектра РКР и формы нормальных колебаний, вычисленные на уровне теории B3LYP/6-31G(d), использованы для оценки изменений структуры аденинового фрагмента при электронном возбуждении в актуальное в рассеянии электронно-возбужденное состояние.

6. На основании квантовомеханического расчета методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d) частот нормальных колебаний и интенсивностей в спектре инфракрасного поглощения свободного основания порфина впервые дана полная интерпретация нормальных мод в терминах форм колебаний его структурных элементов (пиррольных колец, метиновых мостиков).

7. Рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и интенсивности в спектрах инфракрасного поглощения молекул Mg-, Zn-, Ni-порфина, Mg-, Zn-бактериохлорина, Mg-бактериопирофео-



форбида, этилбактериохлорофиллида (а). Проведено соотнесение форм нормальных колебаний и теоретическая интерпретация в терминах форм колебаний структурных элементов наиболее симметричного представителя гомологического ряда Mg-порфина (пиррольных колец, метиновых мостиков, координационного узла) для вышеперечисленных молекул.

8. На основании расчета методом V3LYP/6-31G(d) структуры комплексов Mg-порфин-имидазол и Mg-хлорин-имидазол показано, что присоединение дополнительного лиганда к молекулам Mg-порфин и Mg-хлорин в основном влияет на три частоты, связанные с изменениями длин координационных связей Mg-N тетрапиррольного макроцикла и имидазольного кольца.

9. Показано, что геометрия молекулы этилбактериофеофитина (а), рассчитанная в настоящей работе, находится в хорошем согласии с геометрией, известной из рентгеноструктурного анализа. Средняя ошибка для длин связей составляет не более  $0.02 \text{ \AA}$ , для углов –  $1^\circ$ .

10. Методом V3LYP/6-31G(d) проведен расчет частот нормальных колебаний молекулы этилбактериохлорофиллида (а) и его полностью изотопозамещенных производных  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}+^{15}\text{N}$ . Выполнено отнесение и интерпретация частот, наблюдаемых в спектре резонансного комбинационного рассеяния бактериохлорофилла (а) при возбуждении в полосу Core. Показано, что в спектрах резонансного комбинационного рассеяния бактериохлорофилла (а) в основном активны плоские колебания тетрапиррольного макроцикла.

### Список используемой литературы

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука. 1997. – 475 с.
2. Шорыгин П.П. // УФН. 1973. Т. 109. № 2. С. 293 – 332.
3. Montemagno C., Bachand G. // Nanotechnology. 1999. V. 10. № 3. P. 225 – 235.
4. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037 – 7047.
5. Панченко Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800 – 807.
6. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 14. P. 3680 – 3586.
7. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. М.: Мир, 1987. – 304 с.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003.

**По теме диссертации опубликованы работы:**

1. Богачев Н.В., Ковнер М.А., Нечаев В.В. Моделирование контуров возбуждения РКР. // *Оптика и спектр*. 1993. Т. 75. № 5. С. 985 – 991.
2. Нечаев В.В. Вычисление матриц вращения действительных сферических гармоник. // *Журнал структурной химии*. 1994. Т. 35. № 1. С. 128 – 130.
3. Гусев В.В., Нечаев В.В. Оптическая мультистабильность и переходы типа локализация-делокализация в молекулярных структурах с вибронным взаимодействием. // *Элементарная база микро- и нано- электроники: физика и технология*. Сб. научн. тр. М.:МГИЭТ(ТУ), 1994, С. 10 – 23.
4. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет нормальных колебаний аденина и его дейтерозамещенных. // *Журнал структурной химии*. 1997. Т. 38. № 2. С. 324 – 333.
5. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Березин В.И., Баранов В.И. Расчет электронно-колебательных спектров молекулы аденина. // *Журнал структурной химии*. 1997. Т. 38. № 2. С. 334 – 344.
6. Shershakov D.A., Nechaev V.V. Correlated wave-function theory for many-center many-electron problems. // *Int. J. Quant. Chem.* 1998. V. 69. № 5. P. 639 – 648.
7. Shershakov D.A., Nechaev V.V., Berezin V.I. Exponential basis function with quadratic dependence on interelectron distance for variational calculations of two-electron atoms. // *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* 2000. V. 33. № 1. P. 123 – 130.
8. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Баранов В.И. Структура молекулы биацетила в возбужденном состоянии и анализ спектров поглощения и флуоресценции. // *Оптика и спектр*. 2002. Т. 92. № 3. С. 418 – 425.
9. Шершаков Д.А., Березин В.И., Нечаев В.В. Вычисление производных высших порядков функции Фаддеевой чисто мнимого аргумента. // *Проблемы оптической физики*. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ Колледж. 2002. – С. 126 – 132.
10. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул. // *Оптика и спектр*. 2003. Т. 94. № 3. С. 398 – 401.
11. Нечаев В.В., Березин К.В. Расчет ИК спектра этилбактериохлорофиллида (А) методом функционала плотности. // *Оптика и спектр*. 2004. Т. 96. № 2. С. 267 – 270.
12. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонический анализ колебательных состояний пиримидина методом функционала плотности. // *Оптика и спектр*. 2004. Т. 97. № 2. С. 221 – 231.