

УДК 535.37

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В КОМПЛЕКСЕ С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Р.Р. Валиев, Р.Т. Кузнецова, В.Н. Черепанов

Томский государственный университет
E-mail: valievrashid@mail.ru

В рамках метода функционала плотности, с функционалом $B3LYP$ в базисе $6-31G$, определена равновесная геометрия молекулы $H2ATPP-EDTA$ основного электронного состояния. С использованием метода $TDDFT$ смоделирован электронный спектр поглощения молекулы $H2ATPP-EDTA$ в различных растворителях (этанол, хлороформ, диметилсульфоксид) в модели РСМ в базисах $6-31G$, $6-31G(d)$, $6-31G(d,p)$. Была применена Λ -диагностика для идентификации энергетически заниженных переходов с переносом заряда. Получено хорошее согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Ключевые слова:

Производные тетрафенилпорфирина, метод функционала плотности, переходы с переносом заряда.

Key words:

Tetraphenylporphyrin derivatives, density functional theory, charge transfer transitions.

Производные тетрафенилпорфирина как отдельно, так и в комплексе с редкоземельными металлами находят широкое применение в современных технологиях, в медицине и в промышленности. Они используются в качестве маркеров и сенсоров на различные аналиты. Среды на их основе применяются в качестве излучающих и зарядопереносных слоев при получении электролюминесценции [1–3]. В связи со сложностью молекулярных систем существенной проблемой на первом этапе является правильное установление геометрии, при определении которой решающая роль принадлежит теоретическим расчетам. Среди большинства современных квантовомеханических методов большую популярность приобрел метод $TDDFT$ (*time-dependent density functional theory*) [4, 5], поскольку он не требует больших затрат компьютерных ресурсов и обеспечивает достаточно высокую точность. Кроме того, электронные энергии возбужденных состояний биомолекул, вычисленных с помощью метода $TDDFT$, хорошо согласуются с экспериментальными данными [6, 7]. Однако надо иметь в виду, что в рамках метода $TDDFT$ при вычислениях энергий возбужденных электронных состояний часто появляются энергетически заниженные переходы с переносом заряда. В работе [8] предложена эффективная Λ -диагностика энергетически заниженных переходов с переносом заряда на примере функционалов PBE , $B3LYP$, $SAMB3LYP$, которая позволяет исключить эти переходы.

Недавно синтезировано новое соединение $H2ATPP-EDTA$ – аминопроизводный тетрафенилпорфирин ($H2ATPP$) с этилендиаминтетрауксусной кислотой ($EDTA$) в качестве заместителя в одном из фенильных колец [9, 10]. В работах [9, 10] экспериментально определены частоты электронных переходов молекулы $H2ATPP-EDTA$ видимой области спектра поглощения и флуоресценции. Однако в данных работах не была определена равновесная геометрия молекулы $H2ATPP-EDTA$ и в

настоящее время не проводились теоретические расчеты уровней энергий электронных возбужденных состояний данной молекулы.

Вычислительные детали

Геометрическая оптимизация молекул $H2TPP$ и $EDTA$ в основном состоянии выполнена в рамках метода DFT с функционалом $B3LYP/6-31G(d,p)$. Оптимизированные геометрии молекул $H2TPP$ и $EDTA$ были использованы при определении равновесной геометрии молекулы $H2ATPP-EDTA$. При этом для получения равновесной геометрии молекулы $H2ATPP-EDTA$ использовался функционал $B3LYP$ с базисом $6-31G$. С помощью метода $TDDFT$ с использованием функционала $B3LYP$ и базисов $6-31G$, $6-31G(d)$, $6-31G(d,p)$ были рассчитаны энергии вертикальных синглетных состояний молекулы $H2ATPP-EDTA$. Растворитель учитывался в рамках модели РСМ (*Polarizable Continuum Model*) [11, 12]. Для идентификации энергетически заниженных переходов с переносом заряда использовалась Λ -диагностика. Все расчеты проводились в программе Gamess-US [13].

Результаты и их обсуждение

Для получения равновесной геометрии молекулы $H2ATPP-EDTA$ предварительно был проведен расчет потенциальной энергии молекулы $H2ATPP-EDTA$ в зависимости от угла вращения $EDTA$ (с аминогруппой) вокруг оси $N-C$, соединяющей $EDTA$ с $H2TPP$. На рис. 1 приведен график зависимости потенциальной энергии молекулы $H2ATPP-EDTA$ от угла вращения вокруг этой оси, что позволило выбрать близкую к истинной начальную геометрию молекулы $H2ATPP-EDTA$. Рассчитанная равновесная геометрия была подтверждена частотным анализом (все вычисленные колебательные частоты оказались действительными). На рис. 2 приведена рассчитанная равновесная геометрия молекулы $H2ATPP-EDTA$.

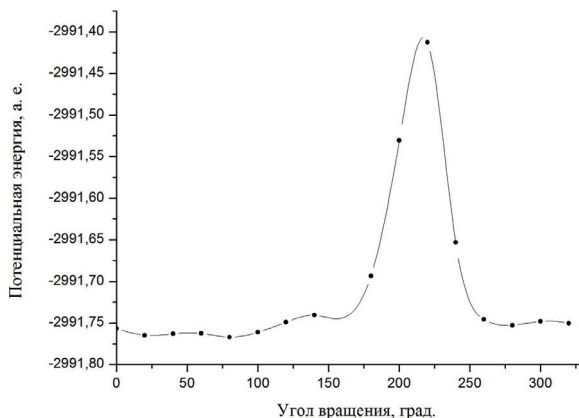


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии молекулы H2ATPP-EDTA от угла вращения EDTA (с аминогруппой) вокруг оси N-C, соединяющей EDTA (с аминогруппой) с H2TPP

В таблице приведены результаты значения энергии и сил осцилляторов вертикальных электронных переходов. Как видно из таблицы, полученные значения энергий и сил осцилляторов для поляризационных базисов 6-31G(d) и 6-31G(d,p) практически совпадают.

Расчеты проводились для трех растворителей, существенно отличающихся полярностью: неполярный растворитель хлороформ и полярные растворители этанол и диметилсульфоксид. Результаты этих расчетов показали, что значения энергий вертикаль-

ных электронных переходов и сил осцилляторов практически не зависят от природы растворителей, что согласуется с экспериментальными данными и для других производных порфиринов [14].

В этой же таблице приведены также значения коэффициентов Λ , которые позволяют идентифицировать энергетически заниженные переходы с переносом заряда. В частности, появляющиеся в расчете переходы под номерами 3 и 4 не наблюдаются в эксперименте и Λ -диагностика позволяет их выявить. Действительно, вычисленные значения коэффициентов Λ для этих переходов меньше 0,4 [8]. Это означает, что рассматриваемые переходы являются энергетически заниженными переходами с переносом заряда. Аналогичные расчеты для свободного тетрафенилпорфирина не дают энергетически заниженных переходов с переносом заряда [15], поэтому появление в расчете переходов 3 и 4 обусловлено присоединением фрагмента EDTA к H2TPP. Отметим, что появляющиеся переходы с переносом заряда имеют заниженные значения энергий, т. к. используемый в расчете функционал B3LYP содержит всего 20 % нелокального обменного взаимодействия [6, 7], что недостаточно для описания таких переходов. Тем не менее, анализ результатов расчетов энергий вертикальных синглетных переходов и их сил осцилляторов, приведенных в таблице, показывает, что метод TDDFT/B3LYP дает хорошее согласие с экспериментальными значениями.

Таблица. Энергии (эВ) вертикальных возбужденных состояний молекулы H2ATPP-EDTA, силы осцилляторов (в скобках) и значения величин Λ , вычисленные методом TDDFT/B3LYP с использованием базисов 6-31G, 6-31G(d) и 6-31G(d,p) с учетом растворителей в модели PCM

Номер	Состояние	6-31G	6-31G (d)	6-31G (d,p)	Эксперимент
Этанол					
1	Q_x	2,13(0,010);0,700	2,11(0,060);0,700	2,11(0,060);0,700	2,1*(0,030**)
2	Q_y	2,29(0,110);0,800	2,25(0,090);0,800	2,25(0,090);0,700	2,4*(0,080**)
3	-	2,79(0,0010);0,023	2,89(0,009);0,027	2,88(0,008);0,027	-
4	-	2,84(0,0010);0,025	2,91(0,003);0,025	2,89(0,003);0,0300	-
5	B_x	3,06(1,350);0,600	2,99(1,440);0,600	2,99(1,440);0,600	3,0*(1,300**)
6	B_y	3,12(1,350);0,640	3,05(1,440);0,700	3,05(1,440);0,700	-
Хлороформ					
1	Q_x	2,12(0,090);0,700	2,10(0,060);0,700	2,10(0,600);0,700	-
2	Q_y	2,29(0,120);0,800	2,25(0,100);0,800	2,24(0,090);0,800	-
3	-	2,87(0,001);0,023	2,96(0,200);0,090	2,95(0,100);0,060	-
4	-	2,92(0,001);0,024	2,98(0,600);0,200	2,97(0,000);0,030	-
5	B_x	3,05(1,500);0,600	2,98(0,800);0,400	2,98(1,700);0,600	-
6	B_y	3,1(1,600);0,700	3,1(1,600);0,700	3,03(1,600);0,700	-
Диметилсульфоксид					
1	Q_x	2,12(0,110);0,700	2,1(0,070);0,700	2,10(0,070);0,700	-
2	Q_y	2,29(0,120);0,800	2,25(0,100);0,800	2,24(0,100);0,800	-
3	-	2,78(0,001);0,020	2,88(0,012);0,030	2,87(0,010);0,030	-
4	-	2,83(0,010);0,030	2,89(0,004);0,026	2,89(0,004);0,027	-
5	B_x	3,03(1,460);0,600	2,97(1,530);0,600	2,97(1,530);0,600	-
6	B_y	3,09(1,490);0,700	3,03(1,540);0,700	3,03(1,540);0,700	-

*Экспериментальные положения полос поглощения в этаноле [9].

**Силы осцилляторов [15].

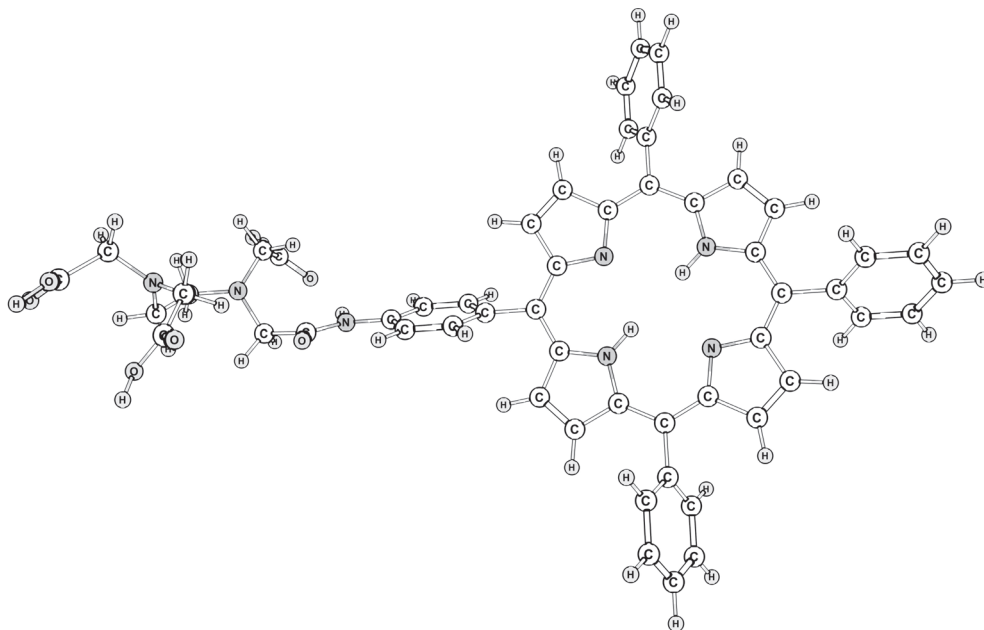


Рис. 2. Равновесная геометрия молекулы H2ATPP-EDTA, рассчитанная в рамках метода DFT, с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G

Выводы

На основе метода функционала плотности определена равновесная геометрия молекулы H2ATPP-EDTA основного электронного состояния. Смоделирован электронный спектр поглощения этой молекулы в растворителях органической природы. Для идентификации заниженных переходов с переносом заряда применена Λ -диагностика.

Сравнение экспериментальных значений частот вертикальных переходов и сил осцилляторов

с полученными значениями этих величин в расчете PCM/TDDFT/B3LYP показало эффективность данного метода для описания электронного спектра поглощения производных тетрафенилпорфирина в различных полярных и неполярных растворителях. Расчетным путем показано, что использование базисных наборов с поляризационными функциями приводит к лучшему согласию рассматриваемых величин с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – № 4. – P. 1324–1338.
- Evans R., Douglas P. Design and Color Response of Colorimetric Multimorphore Oxygen Sensors // *Applied Materials & Interfaces.* – 2009. – V. 1. – № 5. – P. 1023–1030.
- Evans R., Douglas P., Winscom Ch. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – № 15–16. – P. 2093–2100.
- Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – № 5–6. – P. 526–563.
- Rosenthal J., Young E.R., Nocera D. G. Structurally Homologous β - and meso-Alkynyl Amidinium Porphyrins // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – № 21. – P. 8668–8675.
- Grimme S., Neese F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – P. 154116.
- Ray K., Petrenko T., Wieghardt K., Neese F. Joint spectroscopic and theoretical investigations of transition metal complexes involving non-innocent ligands // *Dalton Trans.* – 2007. – V. 16. – № 21. – P. 1552–1566.
- Tozer D.J. Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn–Sham theory // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – № 24. – P. 12697–12700.
- Ермолина Е.Г., Кузнецова Р.Т., Гадиров, Р.М., Майер Г.В., Семенишин Н.Н., Русакова Н.В., Коровин Ю.В. Люминесценция свободных оснований комплексозамещенных производных тетрафенилпорфирина и их комплексов с лютецием // *Химия высоких энергий.* – 2010. – Т. 44. – № 5. – С. 419–424.
- Семенишин Н. Н., Русакова Н. В., Мазепа А.В., Коровин Ю.В. Синтез дитопных порфиринов и лантанидных комплексов на их основе. Люминесцентные особенности // *Макрогетероциклы.* – 2009. – Т. 2. – № 1. – С. 57–59.
- Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects // *Chem. Phys.* – 1981. – V. 55. – № 1. – P. 117–129.
- Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – № 8. – P. 2999–3094.
- GAMESS version 1 oct. 2010 (r1). M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
- Гуринович Г.П., Севченко А.И., Соловьев К.Н. Спектроскопия порфиринов // *Успехи физических наук.* – 1963. – Т. 79. – № 8. – С. 67–105.
- Improta R., Ferrante C., Bozio R., Barone V. The polarizability in solution of tetra-phenyl-porphyrin derivatives in their excited electronic states: a PCM/TD-DFT study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – № 22. – P. 4664–4673.

Поступила 19.12.2011 г.