

Fotochrominių junginių modeliavimas kvantinės chemijos metodais

Modelling of photochromic compounds by means of quantum chemical methods

Stepas Toliautas^a, Juozas Šulskus^a, Leonas Valkūnas^{a,b}, Mikas Vengris^a

^aFizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

^bFizikos institutas, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius

Elektroninis paštas susirašinėjimui: stepas.toliautas@ff.vu.lt

Fotochrominiais junginiais vadinami šviesai jautrūs molekuliniai dariniai, kurių šviesos sugerties savybės keičiasi reakcijos metu. Kvantinės chemijos požiūriu sugerties spektro kitimas rodo, kad sistemoje vyksta energijos virsmai, sietini su molekulinės struktūros transformacija bei energijos relaksacija.

Pranešime aptariami du molekuliniai junginiai, pasižymintys fotochrominėmis savybėmis: tiometilo p-kumaro (TMpC) rūgštis [1] ir indolo-benzoksazino junginys [2]. Kumaro rūgšties molekulė atsakinga už šviesos sugertį geltonajame fotoaktyviajame baltyme. Po sužadavimo sistemoje vyksta reakcijų ciklas, kurio metu spiralės formos baltymas atsisuka ir vėl susisuka. Benzoksazino junginių spektruose cheminių bei šviesos sugerties reakcijų metu stebimi atskirų molekulių grupių pėdsakai. Eksperimentiniai šių sistemų tyrimai leidžia daryti prielaidą, kad po sužadavimo molekulė deformuojasi, t.y. dalis fotono energijos virsta mechanine energija. Be to, praėjus kuriam laikui po reakcijos sistema grįžta į pradinę būseną.

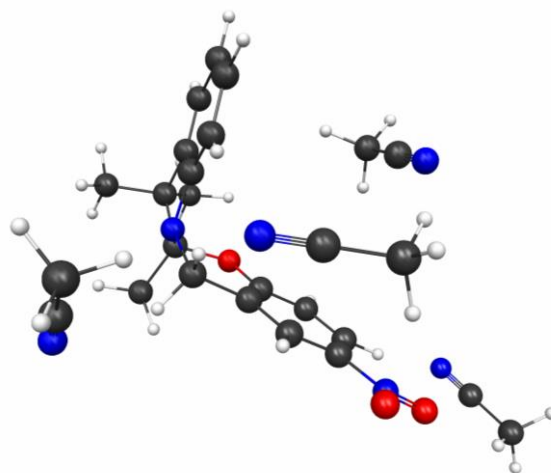
Siekiant nustatyti minėtų reiškinų fizikines priežastis, sistemos nagrinėjamos įvairiais kvantinės chemijos metodais, kurie remiasi konfigūracijų superpozicijos (*configuration interaction*, CI) bei nestacionaraus tankio funkcionalo (*time-dependent density functional*, TDDFT) teorijomis. Šiais metodais buvo gauti sistemų elektroniniai spektrai, jų priklausomybė nuo molekulių konformacijos ir aplinkos. Modeliavimui naudoti kvantinės chemijos paketai *Gaussian03* ir *Gamess-US*; skaičiavimai atlikti naudojant Fizikos fakulteto Teorinės fizikos katedros kompiuterius.

TMpC rūgšties molekulės reakcija po sužadavimo buvo modeliuojama pasukant molekulę apie dvigubą anglies jungtį [3] ir skaičiuojant sužadintų energijos būsenų spektrą įvairiose padėtyse. SAC-CI metodu gautas pagrindinio sužadavimo bangos ilgis lygus 383 nm (eksperimentinis – 395 nm). Sužadintos sistemos būsenos minimumas neatitinka pagrindinės molekulės padėties – sukant molekulę, pagrindinės būsenos energija didėja, o sužadintos būsenos energija mažėja. Tad po fotono sugerties molekulė deformuojasi.

Nagrinėjant indolo-benzoksazino junginį, skaičiuoti visos molekulės bei atskirų jos dalių energijos būsenų spektrai. Junginio sugerties spektre išskiriamos smailės ties 302 nm bei 230 nm; jos atitinka 311 nm ir 240 nm sužadimus iš pagrindinės elektroninės būsenos (TD-DFT metodas). Atskirų dalių sužadimų skaičius ir padėties spektre taip pat palyginami su eksperimentų

rezultatais. Esamus skirtumus gali lemti eksperimento aplinka (molekulės buvo ištirpintos acetonitrile).

Siekiant nustatyti tirpiklio įtaką sistemoje vykstantiems procesams, sukurtas indolo-benzoksazino junginio modelis acetonitrilo aplinkoje. Gauta, kad molekulė sudaro vandenilinių jungčių tinklą su 4 acetonitrilo molekulėmis (1 pav.) Kitos tirpiklio molekulės prie šio darinio jungiasi labai silpnai. Darinio laisvos molekulinės orbitalės (pradedant 4-ąja) yra bendros tirpiklio ir tiriamosios molekulės orbitalės.



1 pav. Indolo-benzoksazino molekulė acetonitrilo aplinkoje.

Indolo-benzoksazino junginio reakcija sužadavimo metu modeliuota nutraukiant C-O jungtį bei pasukant molekulės dalis viena kitos atžvilgiu apie H₂C-C jungtį. Optimizuojant taip deformuotos molekulės geometrinis parametras pagrindinėje elektroninėje būsenoje, gaunama pradinė („sujungta“) padėtis tiek tirpiklio aplinkoje, tiek ir be jos.

Reikšminiai žodžiai: fotochrominiai junginiai, elektrono energijos spektras, sužadintos energijos būsenos, kvantinės mechanikos skaičiavimai.

Literatūra:

- [1] D. S. Larsen, M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 563 (2003).
- [2] M. Barkauskas, V. Martynaitis, M. Vengris, *Lit. J. Phys.* **48**, 231 (2008).
- [3] U. K. Genick, G. E. O. Borgstahl, K. Ng, Z. Ren, *Science* **275**, 1471 (1997).