

# Fotocheminės reakcijos kelio skaičiavimai molekulėms su sudėtinga sukimo grupe

## Estimating photo-chemical reaction path of the molecule with a complex rotating group

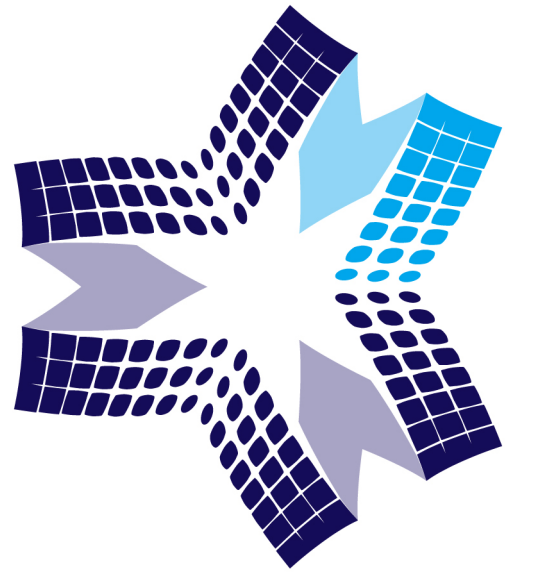
Stepas Toliautas, Aurimas Vyšniauskas



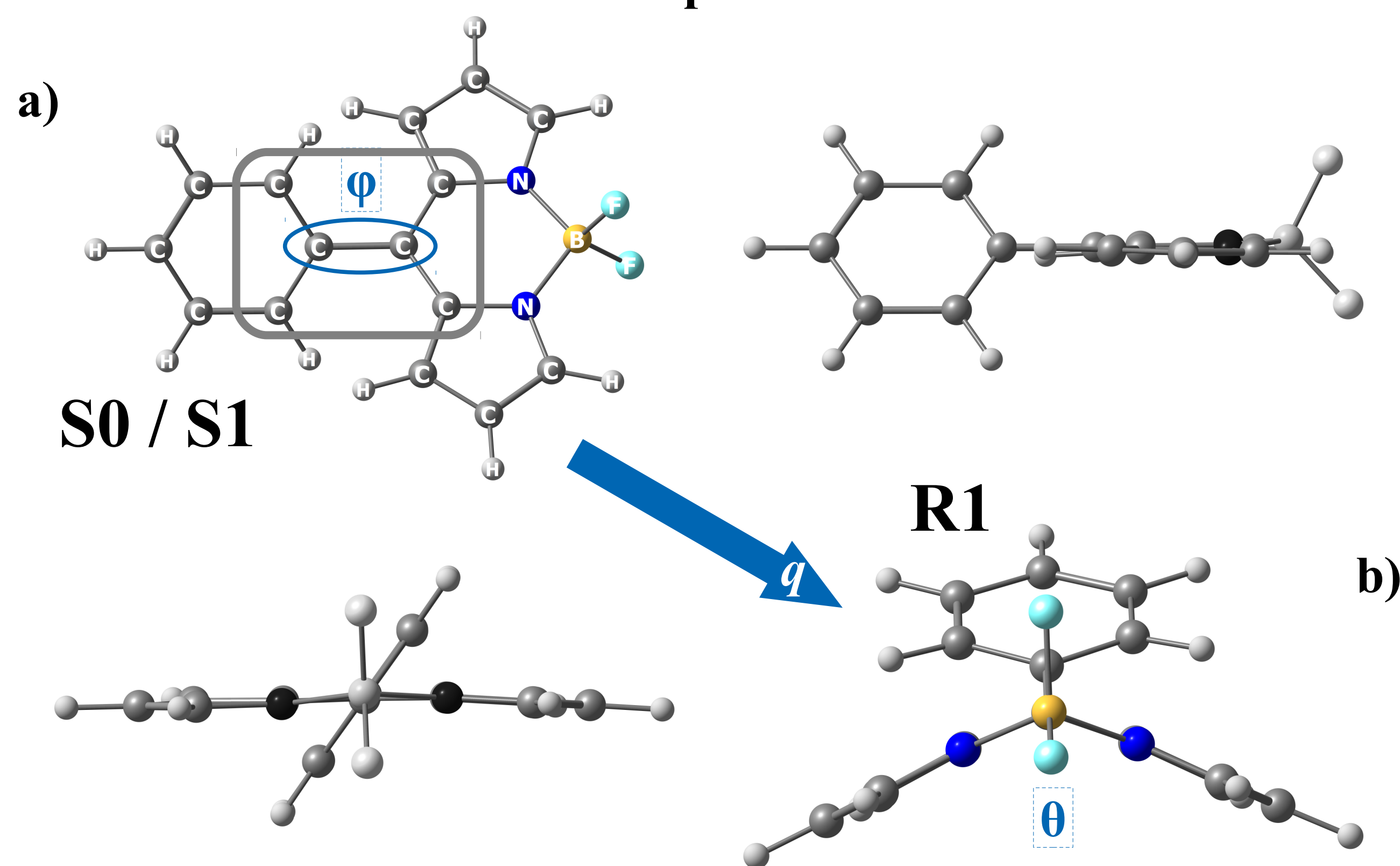
Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas  
Cheminės fizikos institutas

stepas.toliautas@ff.vu.lt

Fizinių ir technologijos mokslų centras  
Molekulinių darinių fizikos skyrius



1 pav.



### Tyrimo objektas

- Čia nagrinėjama boro-dipirometeno (BODIPY) pagrindu sintetinamų šviesai jautrių molekulių su papildoma molekuline grupe klasė (1 pav. pateikta junginio su fenilo grupe struktūra)
- Sužadinti** BODIPY junginiai iš karto relaksuoja į žemiausią elektroninės energijos būseną, kurios energijos minimumą **S1** atitinka struktūra, panaši į pradinę (pagrindinės būsenos) struktūrą **S0**
- Žemiausios sužadintos būsenos energijos paviršiuje egzistuoja ir kitas minimumas **R1**, kurį nuo **S1** skiria nedidelio aukščio barjeras [1]. **R1** pasiekiamas sukant papildomą grupę apie viengubą **C–C** jungtį ir kartu deformuojant BODIPY grupę (1 pav. b))
- Tikslas** – nustatyti, ar sukimo kampas  $\varphi$  gali būti tinkamas naudoti kaip BODIPY junginių fotocheminės reakcijos, kurios metu įveikiamas **S1–R1** barjeras, apibendrinta koordinatė  $q$

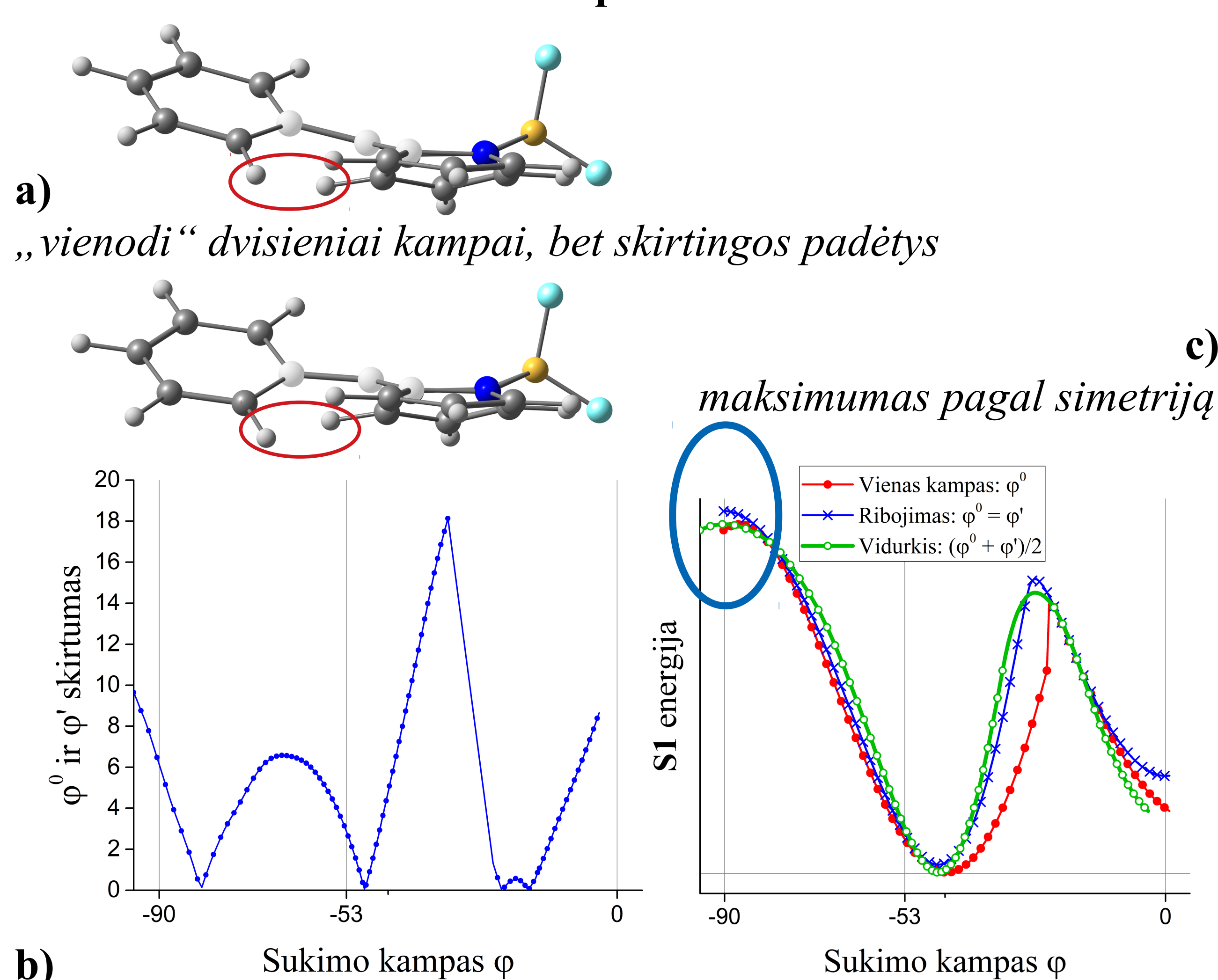
### Skaičiavimų metodai

- Elektroninių būsenų energijos ir banginės funkcijos parametrų skaičiavimai atlikti naudojant pagrindinę ir nestacionariąją tankio funkcionalo teoriją (DFT/TD-DFT) su **M06-2X** hibridiniu funkcionalu ir **cc-pVDZ** bazinių funkcijų rinkiniu
- Eksperimento aplinkos poveikis molekulėms įskaitytas aprašant tirpiklio (tolueno) kuriamą vietinį elektrinį lauką **C-PCM** modeliu
- Skaičiavimai vykdyti *Gaussian09* (D.01) programų paketu, naudojant Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuterį „HPC Saulėtekis“, esantį Vilniaus universiteto Fizikos fakultete [2]

### Reakcijos koordinatės modeliai

- Jei molekulė yra simetriška **C–C** sukimo ašies atžvilgiu, sukimo kampą atitinka vienodi dvisieniai kampai  $\varphi^0$  ir  $\varphi'$  – užtenka rinktis vieną iš jų
- Simetriją galima užtikrinti, apribojant erdviųjų kampų kitimą centrinėje junginio dalyje (apribota sritis nurodyta 1 pav. a), pilkas rėmelis)
- Reakcijos koordinatę galima apibrėžti naudojant daugiau geometrinių parametrų, pvz., BODIPY lenkimo kampą  $\theta$  [3], ir ieškant mažiausios energijos kelio gautame potencinės energijos paviršiuje

2 pav.



### Rezultatai

- Neapriboto optimizavimo rezultatai rodo, kad dvisieniųjų kampų  $\varphi^0$  ir  $\varphi'$  reikšmės paprastai nesutampa ir gali net smarkiai skirtis (2 pav. b)). Tai lemia centrinės junginio dalies deformacija dėl artimiausių vandenilio atomų stūmos, kuri ir yra **S1–R1** barjero priežastis. Renkantis tik vieną kampą, gautas energijos paviršius netenkina molekulos simetrijos padėčių ties  $90^\circ$  ir  $0^\circ$  (2 pav. c), raudona kreivė)
- Apriboto optimizavimo metu molekulė negali laisvai deformuotis **C–C** jungties galuose. Ši deformacija nagrinėjamiems junginiams yra svarbi, nes nuo jos priklauso prasilenkiančių vandenilio atomų padėtis (2 pav. a)). Jos neįskaitant, gaunamos didesnės energijos reikšmės bei barjero aukštis (2 pav. c), mėlyna kreivė)
- Naudojant kaip sukimo kampą dvisieniųjų kampų  $\varphi^0$  ir  $\varphi'$  vidurkį, išeina simetriją tenkinantis **S1** paviršius (2 pav. c), žalia kreivė) su neapribotų skaičiavimų energijos reikšmėmis. Nors šis būdas jautrus koordinatės žingsniui barjero aplinkoje, jis leidžia apibrėžti reakcijos koordinatę  $q$  kaip vieną struktūrinį parametą, nenaudojant apribojimų ir idealizuotų simetrijos elementų paieškos realistiškose molekulinėse struktūrose

### Šaltiniai

- [1] S. Toliautas, A. Vyšniauskas *et al.*, *Chem. Eur. J.* **25** (44), 10342 (2019).
- [2] Atviros prieigos centro „HPC Saulėtekis“ svetainė *supercomputing.ff.vu.lt*.
- [3] F. Li, J. S. Lindsey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10001 (1998).