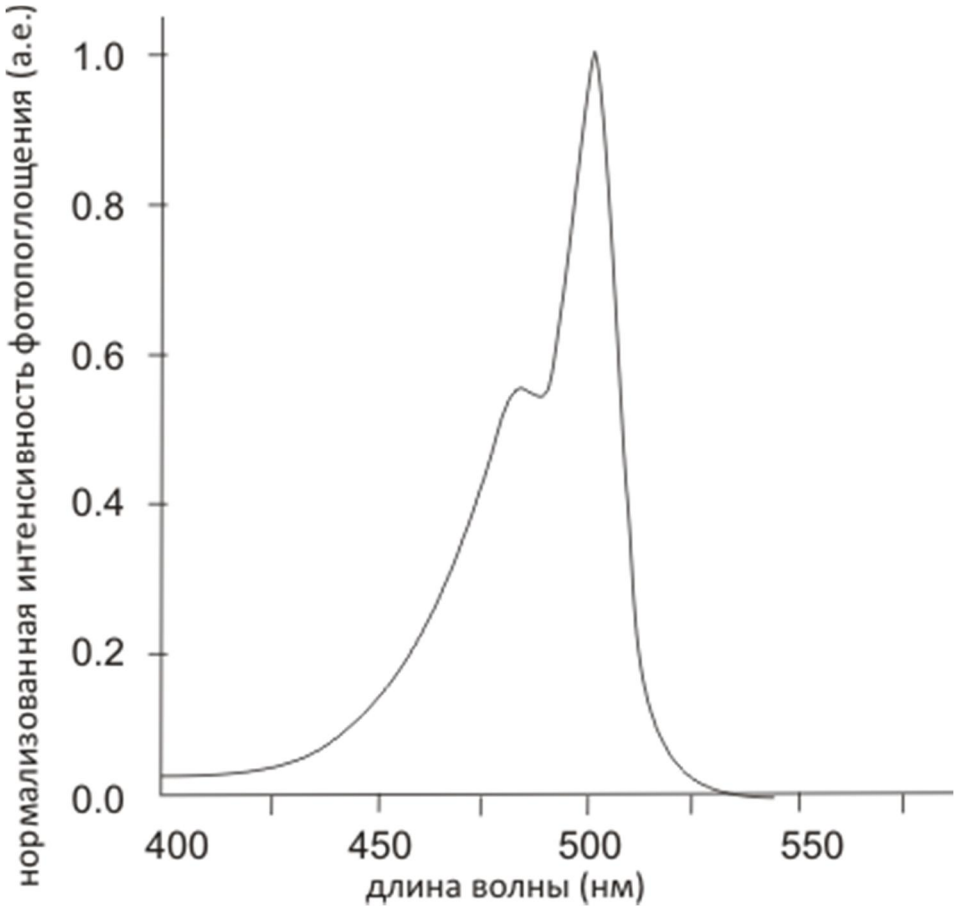
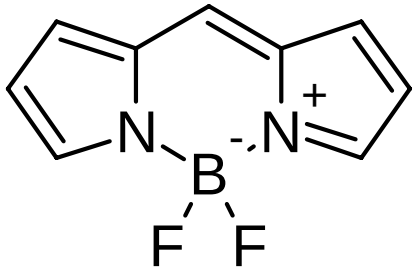
Электронные возбуждения BODIPY флуорофоров: пропагаторный подход

Скитневская А.Д.[a], Трофимов А.Б.[a,b]

a - ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия;
b - Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия.





A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, Synthesis of the Core Compound of the BODIPY Dye Class: 4,4′-Difluoro-4-bora-(3a,4a)-diaza-s-indacene, J Fluoresc, (2009) 19:755–758

Распространенные методы расчета электронных возбуждений

TDDFT, EOM-CC,

ADC [1, 2]

программные пакеты: Q-Chem, Turbomole, Molpro

1. A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, A consistent third-order propagator method for electronic excitation // J. Chem. Phys.- 1999.- Vol. 111, No. 22.- P. 9982-9999.

2. A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, Electron excitation energies using a consistent third-order propagator approach: Comparison with full configuration interaction and coupled cluster results // J. Chem. Phys.- 2002.- Vol. 117, No. 14.- P. 6402-6410.

Метод алгебраического диаграммного построения (ADC) для поляризационного пропагатора

Эффективные величины ADC - представление соответствующих операторов в базисе промежуточных состояний (ISR):

$$M_{IJ} = \left\langle \tilde{\Psi}_I \middle| \hat{H} - E_0 \middle| \tilde{\Psi}_J \right\rangle$$, где

$$\left| \tilde{\Psi}_J \right\rangle \xleftarrow{\text{Грамм-Шмидт}} \left| \Psi_J^{\#} \right\rangle = \hat{C}_J \left| \Psi_0 \right\rangle;$$

$\left| \Psi_0 \right\rangle$ – точное N-электронное основное состояние;

$\hat{C}_J$ – опреаторы возбуждений: однократных (p-h), двукратных (2p-2h), и т.д.;

Метод алгебраического диаграммного построения (ADC) для поляризационного пропагатора

Эффективные моменты переходов:

$\mathbf{F}_J = \left\langle \tilde{\Psi}_J \middle| \hat{D} \middle| \Psi_0 \right\rangle$, где $\hat{D}$ - оператор перехода (дипольного момента);

Точные возбужденные состояния $\left| \Psi_n \right\rangle$ связаны с промежуточными:

$$\left| \Psi_n \right\rangle = \sum_J X_{Jn} \left| \tilde{\Psi}_J \right\rangle$$

Соответствующая задача на собственные значения:

$$\mathbf{M}\,\mathbf{X} = \mathbf{X}\,\mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{X}^\dagger \mathbf{X} = \mathbf{1}, \text{ где}$$

$\mathbf{M}$ – матрица эффективных взаимодействий

$\Omega_n = E_n - E_0$ – матрица собственных значений (энергии вертикальных переходов);

$\mathbf{X}$ – матрица собственных векторов, позволяет найти моменты переходов: $T_n = \mathbf{F}^\dagger \mathbf{X}_n$

Метод алгебраического диаграммного построения (ADC) для поляризационного пропагатора

Ни $|\Psi_0\rangle$ ни E_0 точно не известны => используют приближенные $|\Psi_0\rangle$ и E_0

В качестве нулевого приближения выбрано MP(n) для основного состояния

(порядок n в MP позволяет получить соответствующий порядок n в ADC)

Доступны приближенные расчетные схемы: ADC(1), ADC(2), ADC(3).

программные пакеты: Q-Chem, Turbomole, Molpro

Преимущества ADC(ISR) для расчета электронной структуры:

- ab initio метод, альтернатива, EOM-CC;
- эрмитовость задачи на собственные значения;
- размерная согласованность;
- Прямое вычисление энергий и моментов переходов – отсутствие ошибки несбалансированного описания начального и конечного состояний;
- Отличается сравнительной экономичностью.

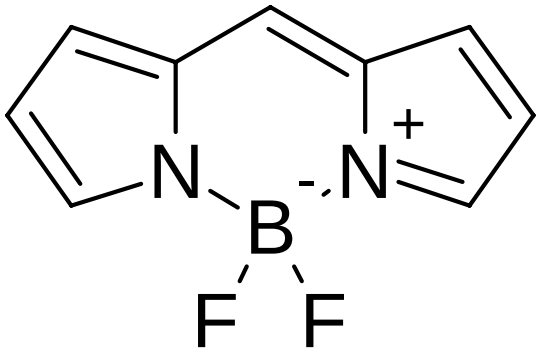
Сравнение схем ADC(ISR) и CC: пространства конфигураций, точность (порядок теории возмущений) и масштабируемость

Метод	**пространство конфигураций**	E_n		**Масштабируемость**
		S	D	
ADC(2)	SD	2	0	n^5
CC2	SD	2	0	n^5
CCSD	SD	2	1	n^6
ADC(3)	SD	3	1	n^6
CC3	SDT	3	2	n^7

S – однократные возбуждения

D – двукратные возбуждения

T – трехкратные возбуждения



BODIPY

Спектры электронных возбуждений:

ADC(2), базисные наборы cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ

ADC(3)/cc-pVDZ

EOM-CCSD/cc-pVDZ

Спектр ионизации:

OVGF, базисные наборы cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ

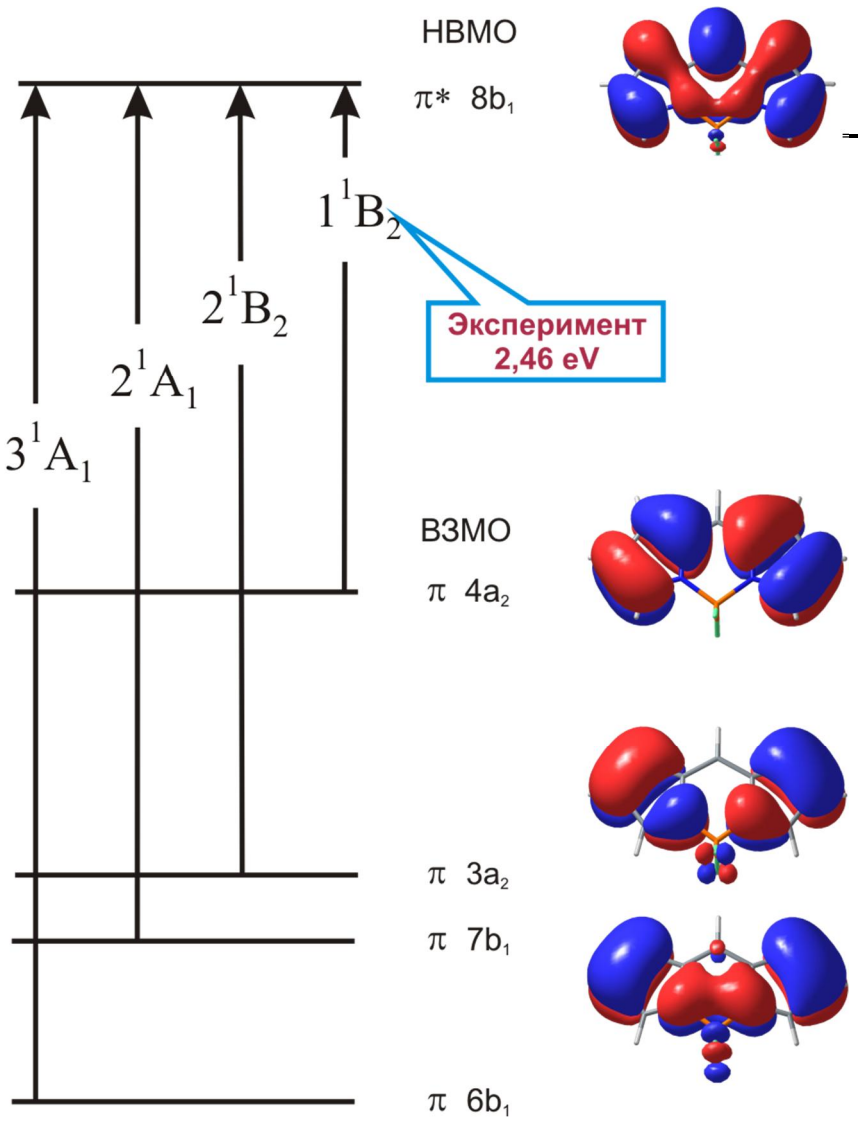
Оптимизация геометрии: B3LYP/6-31+G*

Программные пакеты: Q-Chem, Gaussian-09

Спектр ионизации BODIPY

переход		RHF (**теорема Купманса**) cc-pVDZ	RHF (**теорема Купманса**) aug-cc-pVDZ	OVGF cc-pVDZ	OVGF aug-cc-pVDZ
$(8\ b_1)^{+1}$	**НВМО**	-0.11	0.05	0.96	1.30
$(4\ a_2)^{-1}$	**ВЗМО**	7.70	7.78	7.66	7.86
$(3\ a_2)^{-1}$		9.93	10.01	9.13	9.36
$(7\ b_1)^{-1}$		10.18	10.23	9.33	9.57
$(6\ b_1)^{-1}$		11.13	11.18	10.25	10.46
$(16\ b_2)^{-1}$		13.93	14.07	12.15	12.51
$(22\ a_1)^{-1}$		14.61	14.75	12.92	13.23
$(15\ b_2)^{-1}$		15.08	15.16	13.23	13.44

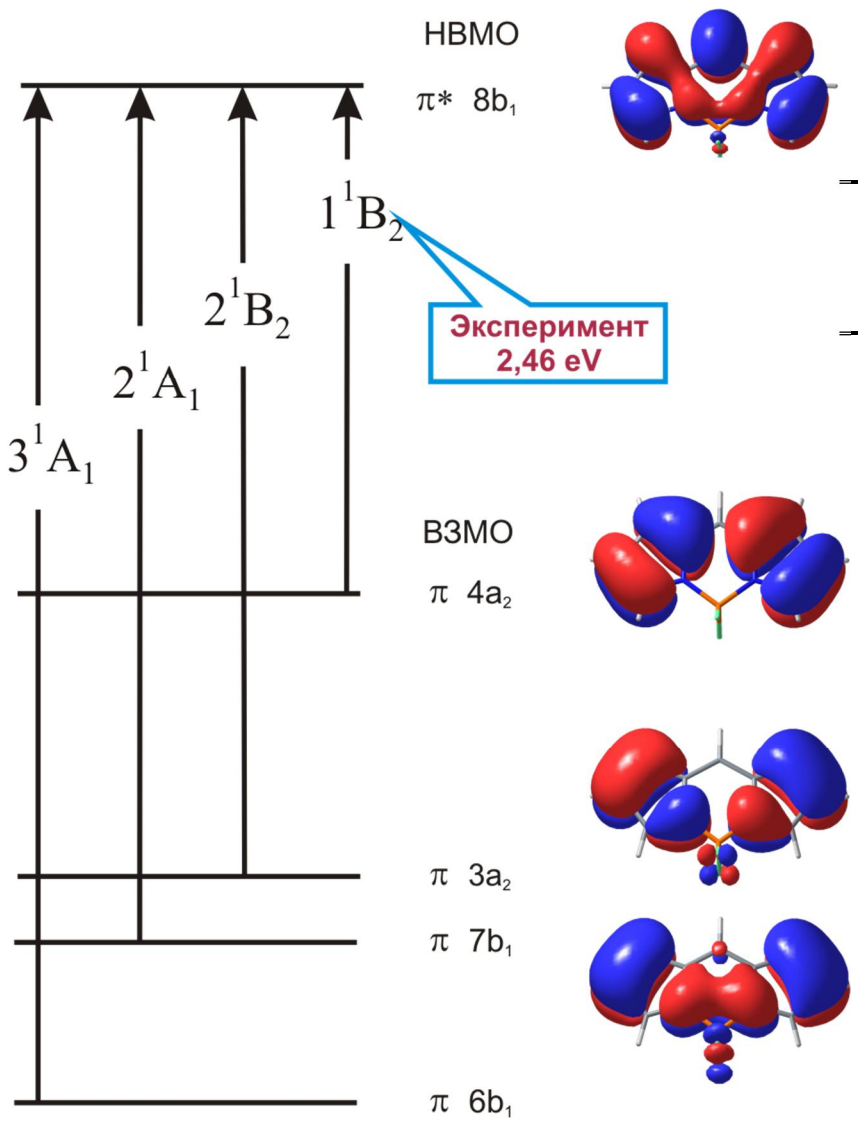
Энергии вертикальных электронных переходов BODIPY



	EOM-CCSD		ADC(2)		ADC(3)	
	Ω	f	Ω	f	Ω	f
1^1B_2	2.91	0.54	2.83	0.50	2.53	0.45
2^1B_2	4.19	0.20	3.85	0.23	3.78	0.16
2^1A_1	4.31	0.05	3.95	0.04	3.77	0.02
3^1A_1	5.67	0.07	5.41	0.07	4.10	0.04
1^3B_2	1.80	0.00	1.99	0.00	1.51	0.00
2^3B_2	3.17	0.00	3.13	0.00	2.91	0.00
2^3A_1	3.38	0.00	3.34	0.00	3.13	0.00
3^3A_1	4.04	0.00	4.17	0.00	3.70	0.00

базисный набор cc-pVDZ, энергии переходов (eV)

Энергии вертикальных электронных переходов остова BODIPY

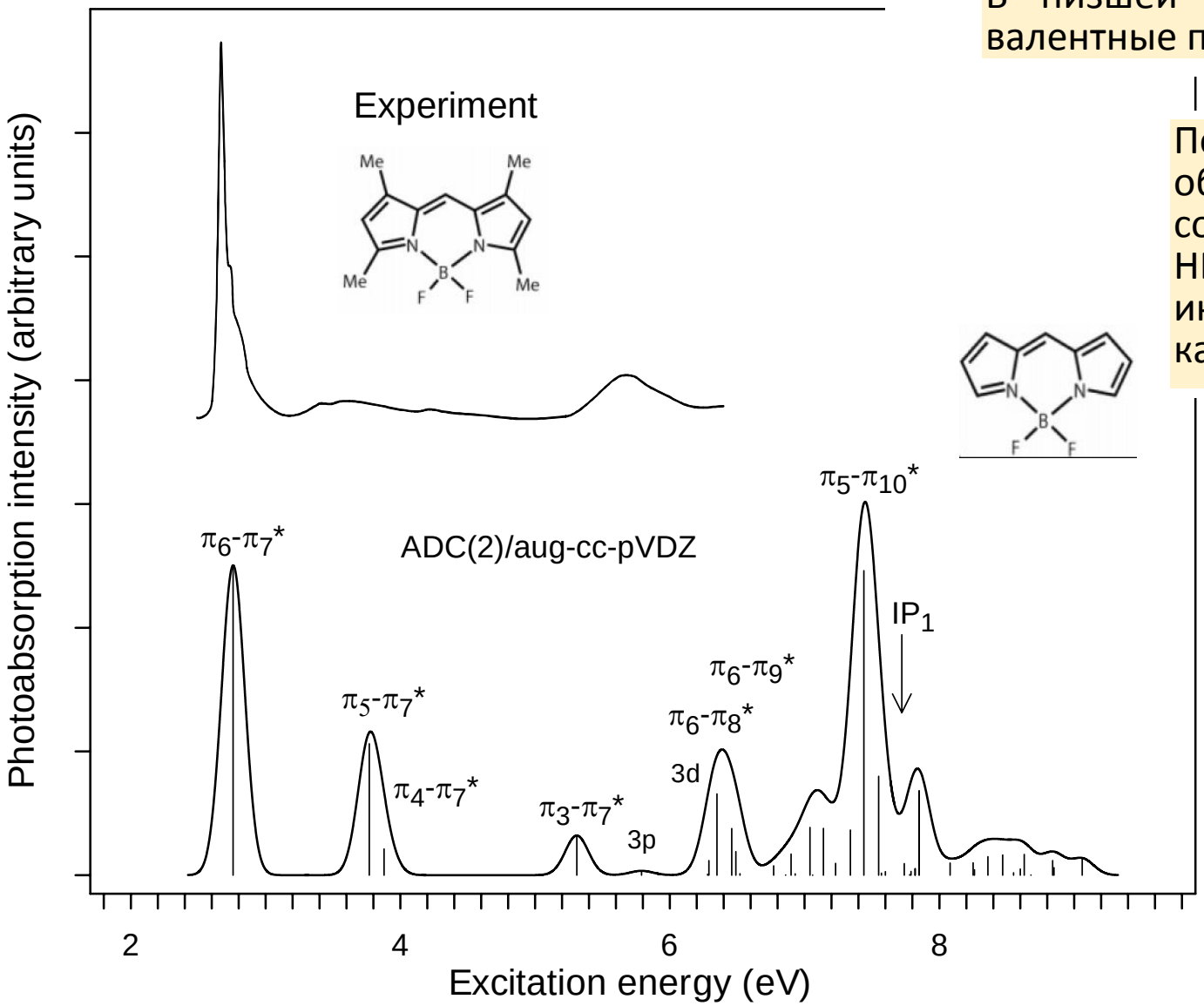


ADC(2)

переход	cc-pVDZ		aug-cc-pVDZ		cc-pVTZ	
	Ω	f	Ω	f	Ω	f
1^1B_2	2.83	0.50	2.76	0.50	2.77	0.49
2^1B_2	3.85	0.23	3.77	0.21	3.78	0.21
2^1A_1	3.95	0.04	3.88	0.04	3.89	0.04
3^1A_1	5.41	0.07	5.31	0.06	5.30	0.07

энергии переходов (eV)

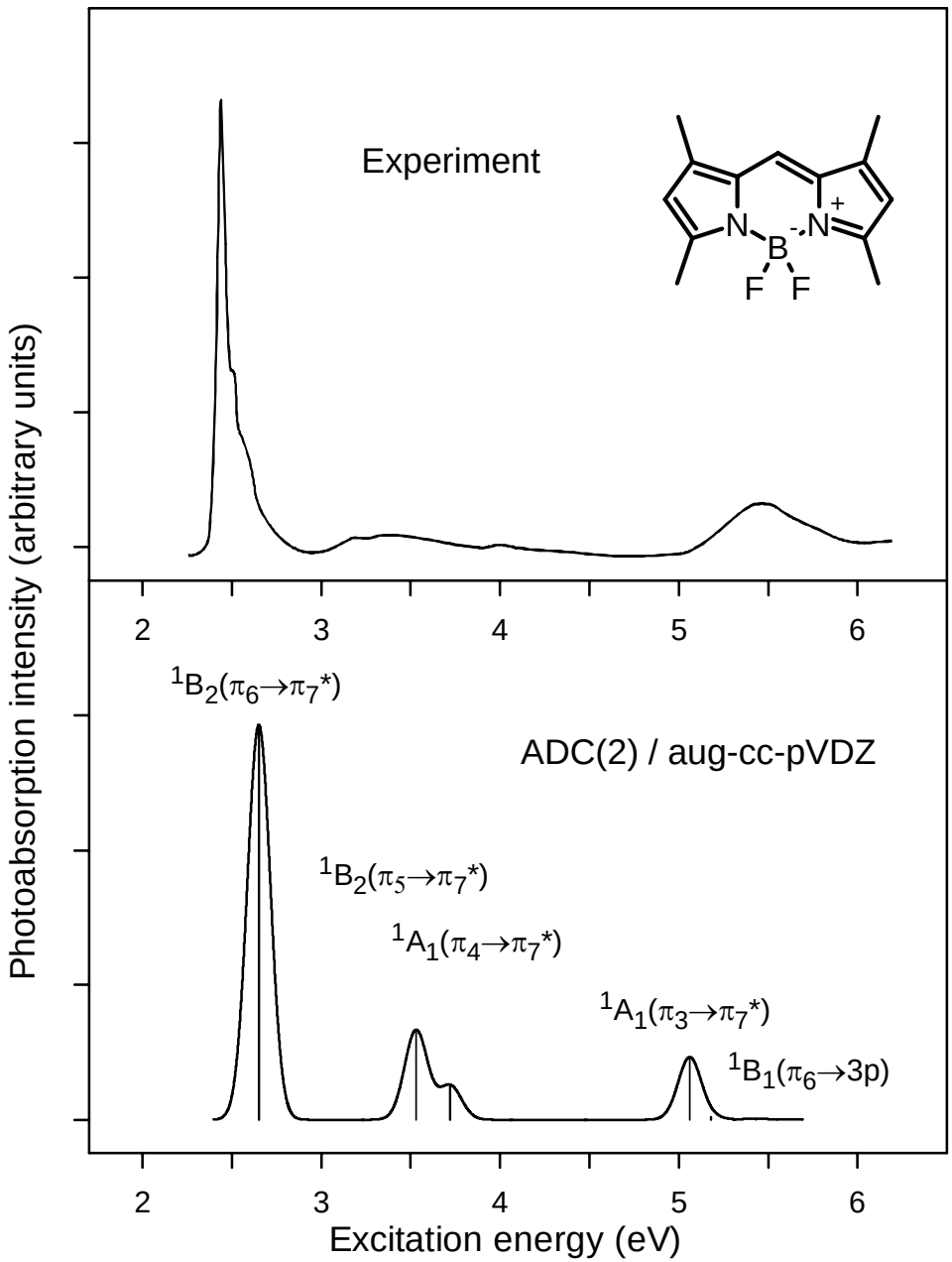
Спектр фотопоглощения BODIPY



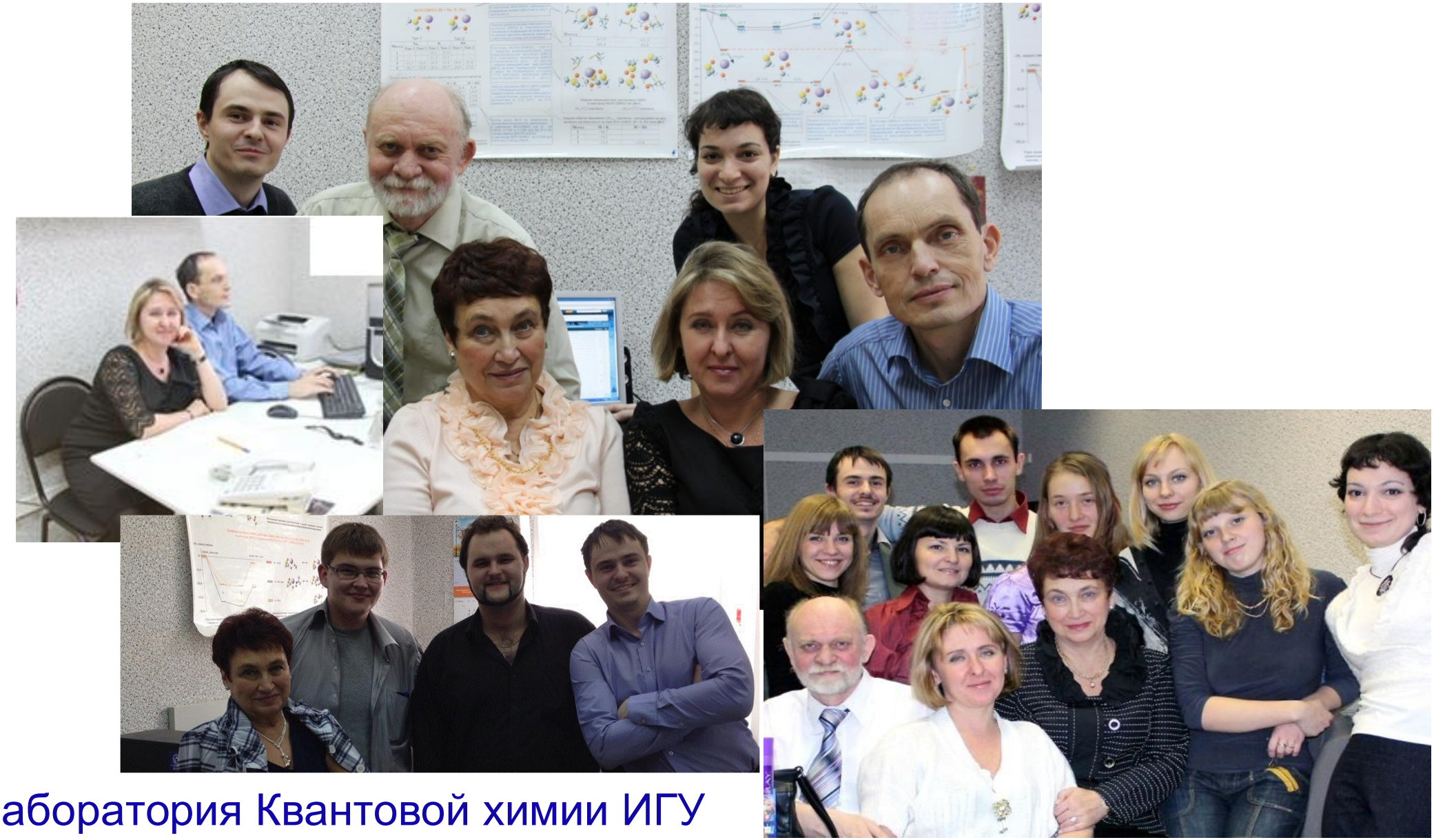
В низшей части спектра доминируют валентные переходы на НВМО.

Первый электронный переход в области ближнего УФ соответствует переходу с ВЗМО на НВМО и характеризуется высокой интенсивностью – «визитная карточка BODIPY».

Спектр фотопоглощения 4Me-BODIPY



Спасибо за внимание!



Лаборатория Квантовой химии ИГУ

- Впервые рассчитан спектр синглетных и триплетных возбуждений незамещенной молекулы BODIPY в широком диапазоне энергий.
- В низшей части спектра доминируют валентные переходы на НВМО, интересная особенность которой - положительное сродство к электрону.
- Первый электронный переход в области ближнего УФ соответствует возбуждению с ВЗМО на НВМО и характеризуется высокой интенсивностью – «визитная карточка BODIPY».
- Оценка энергии первого электронного перехода на уровне ADC(2) и ADC(3) дает хорошее согласие с экспериментальным значением, улучшающееся по мере увеличения порядка теории возмущений.
- Результаты, полученные в рамках ADC(2) близки к EOM-CCSD.
- На уровне ADC(2) дополнительное улучшение согласия с экспериментом (~ на 0,1 эВ) получено при использовании базисных наборов aug-cc-pVDZ или cc-pVTZ.