



**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS  
CHEMIJOS INSTITUTAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA**

**Delianas Palinauskas**

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**ANGLIAVANDENILIO SUKIMO GRUPĖS ĮTAKA BODIPY  
ROTORIAUS ELEKTRONINĖMS SAVYBĖMS**

Darbo vadovas  
Dr. Stepas Toliautas

Vilnius 2022

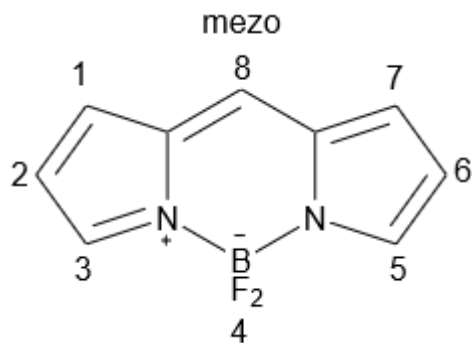
## SANTRUMPOS

- BODIPY** – 4,4-difluoro-4-boro-3a,4a-diazo-s-indacenas  
**DFT** – tankio funkcionalo teorija (*angl.* Density Functional Theory)  
**TF-DFT** – nestacionarioji tankio funkcionalo teorija (*angl.* Time-Dependent Density Functional Theory)  
**B3LYP** – Bekės trijų parametru hibridinis funkcionalas  
**CAM** – Kulono sąveikos silpninimo metodas (*angl.* Coulomb-Attenuating Method)  
**HF-SCF** – Hartrio ir Foko suderintinio lauko metodas  
**C-PCM** – poliarizuojamo kontinuumo modelis (*angl.* Conductor-like Polarizable Continuum Model)  
**LC** – toliveikos pataisa (*angl.* Long-Range Correction)  
**UV** – ultravioletinė spinduliuotė  
**LYP** – Lee-Yang-Parr koreliacijos funkcionalas  
**VWN** – Vosko-Wilk-Nusair koreliacijos funkcionalas  
**B88** – Bekės 1988 m. pakaitinis funkcionalas  
**B97** – Bekės 1997 m. pakaitinis-koreliacijos funkcionalas  
**HF** – Hartrio ir Foko teorija  
**HOMO** – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė  
**LUMO** – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė  
**PW91** – Perdew-Wang koreliacijos funkcionalas  
**Slater** – Sleiterio pakaitinis funkcionalas  
**8VBDP** – 8-vinil-BODIPY  
**1Me8VBDP** – 8-(prop-1-en-2-il)-BODIPY  
**2Me8VBDP** – 8-((1E)-prop-1-en-1-il)-BODIPY  
**TMe8VBDP** – 1,3,5,7-tetrametil-8-vinil-BODIPY  
**DPhTMe8VBDP** – 2,6-difenil-1,3,5,7-tetrametil-8-vinil-BODIPY  
**PentadienilBDP** – 8-((3E)-penta-1,3-dien-3-il)-BODIPY  
**8PhBDP** – 8-fenil-BODIPY  
**a.v.** – atominiai vienetai

## TURINYS

ĮVADAS .....	4
1. Literatūros apžvalga .....	6
1.1 DFT ir HF metodai .....	6
1.1.1 Hartrio – Foko metodas .....	6
1.1.2 Tankio funkcionalo teorija.....	8
1.1.3 DFT ir HF metodų palyginimas .....	9
1.2 CIS ir TD-DFT metodai.....	10
1.2.1 Tiesinio atsako nestacionarioji tankio funkcionalo teorija (TD-DFT).....	10
1.2.2 Viennelektroninių konfigūracijų sąveikos (CIS) metodas.....	12
1.2.3 CIS ir TD-DFT palyginimas.....	13
1.3 Darbe naudojamų funkcionalų apžvalga.....	14
1.3.1 B3LYP.....	14
1.3.2 CAM-B3LYP .....	14
1.3.3 M06-2X .....	15
1.3.4 wB97X-D .....	15
1.4 Funkcionalų B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, ωB97X-D palyginimas.....	16
2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	19
2.1 Skaičiavimo metodai.....	19
2.2 Skaičiavimo rezultatai.....	19
2.2.1 Darbe nagrinėjamos molekulės .....	19
2.2.2 Ribinės funkcijų bazės ekstrapoliacija .....	20
2.2.3 Nagrinėjamų molekulių optimizuotos struktūros .....	22
2.2.4 Nagrinėjamų molekulių potencinio paviršiaus pjūvio skaičiavimai.....	24
2.2.5 Dalinės krūvio pernašos tyrimas.....	27
2.2.6 Vertikalios sužadavimo ir spinduliavimo šuolių energijos vertės.....	30
IŠVADOS.....	32
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	33
SANTRAUKA .....	38
SUMMARY .....	39
PRIEDAI .....	40
1. 1 priedas. Optimizuotos molekulių struktūrų koordinatės Dekarto koordinatinių sistemoje ...	40

## ĮVADAS



**1 pav.** BODIPY molekulės struktūra.

Fluorescencija – tai reiškinys, kai elektromagnetine spinduliuote sužadintos molekulės spinduliuoja šviesą. Šiuo spinduliavimo reiškiniu yra paremtos fluorescencijos ir laikinės fluorescencijos spektroskopijos rūšys, kurios yra plačiai taikomos biochemijos bei analizinės chemijos srityse [1]. Fluorescencijos spektroskopijoje yra naudojami įvairūs fluoroforai, kurie atlieka vaizdinimo arba molekulinio aplinkos sensoriaus paskirtį. Fluoroforai pagal molekulinę struktūrą yra skirstomi į skirtingas klases [2]. Viena iš jų yra boro dipirometeno dariniai, kurie turi BODIPY struktūrinį elementą. 1 pav. yra pavaizduota BODIPY molekulė, ji stipriai sugeria UV šviesą ir fluorescuoja siaurame bangos ilgių intervale su didele kvantine išeiga, todėl dažikliai, turintys BODIPY fragmentą, yra tinkami naudoti kaip žymenys arba molekuliniai zondai [3]. Jutikliai iš BODIPY darinių gali būti naudojami temperatūros [4] ir klampos [5] nustatymui bei vaizdinimui ląstelėse. Didžiausios problemos, su kuriomis susiduriama naudojant šias molekules klampos nustatymui arba vaizdinimui, yra papildomas jautrumas aplinkos temperatūros ir poliškumo pokyčiams. Taip pat šių molekulių pritaikymą riboja tai, kad jų emisija nepatenka į audinių skaidrumo sritį 650–900 nm [6]. Šios problemos gali būti sprendžiamos molekulę funkcionalizuojant tam tikrais pakaitais, kurie pagerina šių molekulių spektroskopines ir fotofizikines savybes. Siekiant padidinti emisijos kvantinę našumą bei emisijos bangos ilgį galima pasitelkti tokias strategijas: 1) įvesti elektrodonorinių pakaitų, 2) didinti konjugacijos ilgį, 3) įvesti pakaitų, kurie trukdytų BODIPY fragmento lenkimuisi [7].

Pastaruosius tris dešimtmečius tankio funkcionalo teorija (DFT) plačiai taikoma pagrindinės būsenos molekulių savybėms iš elektroninio tankio skaičiuoti. Ši teorija yra kompromisas tarp Hartrio ir Foko teorijos, kuri aprašo koreliacijos efektą tik tarp vienodo sukinių elektronų, ir koreliaciją įskaitančių pirminių principų (*ab initio*) metodų, kuriais galima nagrinėti tik mažas molekulinės sistemas. Elektroninis tankis yra banginės funkcijos atitikmuo DFT teorijoje, kuriam perrašius lygtis tampa praktiškai įmanoma apskaičiuoti visas molekulinės savybes. Elektroninio tankio funkcija sumažina laisvės laipsnių skaičių ir kartu skaičiavimo sudėtingumą lyginant su bangine funkcija. Taip pat banginė funkcija yra matematinė sąvoka, neturinti tiesiogiai stebimo atitiktens, tuo tarpu elektroninis tankis turi fizikinę prasmę ir gali būti išmatuojamas [8]. Tankio funkcionalo teorija sulaukė dėmesio mokslinėje bendruomenėje dėl pasiekto didelio hibridinių funkcionalų tikslumo molekuliniam skaičiavimams ir tapo praktiniu įrankiu įvertinant įvairių molekulių savybes, taip išvengiant brangių eksperimentinių tyrimų [7, 9]. Skaičiavimo tikslumas tam tikrai sistemai priklauso nuo pakaitinio-koreliacijos funkcionalo, kuris tegali būti aproksimuojamas. Šiuo metu yra žinoma daugiau kaip 300 funkcionalų, kurių pritaikymas ir tikslumas priklauso nuo tiriamos sistemos pobūdžio [10].

**Darbo tikslas** – naudojantis tankio funkcionalo teorija ištirti angliavandenilio sukimo grupės įtaką molekulinio rotoriaus BODIPY pagrindu optinėms savybėms ir molekulinei struktūrai.

**Darbo uždaviniai:**

- Optimizuoti 8-vinil-BODIPY molekulės pagrindinės (S0) ir sužadintos (S1) būsenos struktūras naudojant skirtingus tankio funkcionalo metodus. Atlikti molekulinės energijos ekstrapoliaciją ribinei funkcijų bazei.
- Optimizuoti kitų nagrinėjamų molekulių pagrindinės ir sužadintos būsenos energijos minimumus atitinkančias struktūras.
- Atlikti nagrinėjamų molekulių sužadintos būsenos (S1) energijos priklausomybės nuo rotoriaus sudaromo kampo su BOIPY plokštuma skenavimą.
- Apskaičiuoti nagrinėjamų molekulių vertikalios sužadinimo ir spinduliavimo energijas bei atitinkamų šuolių osciliatoriaus stiprius.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 DFT ir HF metodai

### 1.1.1 Hartrio – Foko metodai

Tai yra paprasčiausias pirminių principų metodas, pirmą kartą panaudotas atominių dydžių skaičiavimui 1928 metais [11]. Kaip ir visi artutiniai metodai, Hartrio – Foko metodas remiasi tam tikromis prielaidomis, šiuo atveju – siekiant išspręsti stacionariąją Šriodingerio tikrinių verčių lygtį (1) kvantmechaninėms sistemoms:

$$\hat{H}\psi(\{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N\}) = E_{el}\psi(\{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N\}), \quad (1)$$

čia  $\hat{H}$  – sistemos Hamiltono operatorius (hamiltonianas),  $E_{el}$  – elektroninės energijos tikrinė vertė,  $\psi(\{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N\})$  – sistemos banginė funkcija,  $\tau_N$  atitinka erdvinės ir sukines koordinates.

Bendroji hamiltoniano forma išreiškiama kaip branduolių ir elektronų kinetinės energijos, molekulės branduolių sąveikos su elektronais energijos, branduolių tarpusavio kuloninės sąveikos ir elektronų tarpusavio sąveikos energijos operatorių suma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \sum_A \nabla_{A,i}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{N,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

čia  $M$  – branduolio masė,  $\nabla_{A,i}^2$  – Laplaso operatorius,  $Z_{A,B}$  – branduolio krūvis,  $r_{Ai}$  – atstumas tarp branduolio ir elektrono,  $R_{AB}$  – atstumas tarp dviejų branduolių,  $r_{ij}$  – atstumas tarp dviejų elektronų.

Pirmasis artinys, kuris naudojamas sprendžiant Šriodingerio lygtį, yra adiabatinis. Juo yra siekiama atskirti sistemos sparčiai kintančius laisvės laipsnius nuo lėtai kintančių. Atomo branduolys yra daug kartų sunkesnis už elektroną (palyginimui protonas yra 1836 kartus sunkesnis nei elektronas), todėl tariama, kad bet kokie elektroninės būsenos pokyčiai vyksta kur kas greičiau nei branduolių būsenos pokyčiai, ir branduoliai prisitaiko prie pakitusios elektroninės būsenos. Šis artinys dar vadinamas Borno-Openheimerio artiniu [12]. Dėl šio artinio 2 lygtyje galima atmesti pirmąjį operatorių, atitinkantį branduolių kinetinę energiją; tuomet yra sprendžiama elektronų posistemės hamiltoniano tikrinių verčių lygtis (1). Gauta tikrinė vertė ( $E_{el}$ ) nuo branduolių koordinatų priklauso tik parametriškai.

Tikslus analizinis Šriodingerio lygties sprendimas molekulėms ar atomams, kurie turi daugiau nei vieną elektroną, neįmanomas dėl elektronų tarpusavio sąveikos operatoriaus. Dėl šio sąveikos operatoriaus Šriodingerio lygties negalima išskaidyti į lygtis viendaleliams hamiltonianams (3 lygtis) ir spręsti kiekvienam elektronui atskirai.

$$h(\tau_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_N \frac{Z_A}{r_{A1}}. \quad (3)$$

Kitas svarbus artinys, kuriuo remiasi Hartrio ir Foko metodai, yra sferinio potencialinio lauko artinys. Šiuo artiniu yra teigiama, kad elektronas egzistuoja sferiškai simetriniame branduolio ir kitų elektronų sukurtame potencialiniame lauke. Dėl šio artinio sąveikos potencialo vertė priklauso tik nuo radialiojo kintamojo sferinėje koordinatų sistemoje [13]. Papildomai tariama, kad kiekvienas elektronas molekulėje gali būti aprašomas atskira bangine funkcija, nes elektronai yra pasiskirstę dideliame tūryje ir gali būti laikomi individualiomis dalelėmis. Todėl daugiaelektronė banginė funkcija yra konstruojama iš vienelektroninių banginių funkcijų. Pats pirmas daugiaelektronės banginės

funkcijos konstravimo būdas buvo pasiūlytas kaip atskirų elektronų banginių funkcijų sandauga. Tačiau šis banginės funkcijos konstravimo būdas neatitinka reikalavimų, keliamų elektronei banginei funkcijai. Pirmasis – banginė funkcija turi būti antisimetriška elektronų padėčių sukeitimo atžvilgiu. Antrasis – sistemos banginei funkcijai privalo galioti Paulio draudimo principas, t.y. jokie du elektronai su vienodu kvantinių skaičių rinkiniu negali būti vienoje molekulinėje orbitalėje. Sleiteris pasiūlė determinanto pavidalo sistemos banginę funkciją [14], kuri tenkina keliamas sąlygas:

$$\psi(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(\tau_1) & \cdots & \chi_N(\tau_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\tau_N) & \cdots & \chi_N(\tau_N) \end{bmatrix}, \quad (4)$$

čia  $\chi(\tau_i)$  – molekulinės orbitalės banginė funkcija.

Orbitalės, apskaičiuotos iš (4) lygties, vadinamos kanoninėmis bei yra nelokalios ir difuzinės prigimties. Determinantas nepakeičia savo vertės, jei eilutė arba stulpelis yra padauginamas iš tam tikro koeficiento ir pridamas prie kitos eilutės ar stulpelio. Pasinaudojus šia savybe galima gauti tiesines banginių funkcijų kombinacijas, kurias atitinkančios orbitalės bus lokalizuotos ir geriau atspindės molekulės elektronų pasiskirstymą [15].

Hartrio – Foko metodas yra grindžiamas variaciniu principu. Naudojant variacinį principą yra ieškoma banginė funkcija, kuri minimizuoja energijos funkcionalą:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = E_{el} \geq E, \quad (5)$$

čia  $E$  – tikroji sistemos energijos vertė.

Ieškant sprendinio, kuris minimizuoja elektroninės energijos vertę, yra pasinaujama neapibrėžtųjų Lagranžo daugiklių metodu. Čia yra svarbi banginių funkcijų ortonormuotumo sąlyga, be kurios nepavyktų išspręsti šios problemos. Banginei funkcijai, kuri minimizuoja elektrone energiją, surasti yra sprendžiama ekvivalentinė Foko operatoriaus tikrinių verčių lygtis:

$$\hat{f}(\tau_1) \chi_i(\tau_1) = \varepsilon_i \chi_i(\tau_1), \quad (6)$$

čia  $\hat{f}(\tau_1)$  – Foko operatorius,  $\varepsilon_i$  – molekulinės orbitalės energija, t.y. Foko operatoriaus tikrinė vertė.

Ši tikrinių verčių lygtis yra panaši į hamiltoniano tikrinių verčių lygtį (1). Vienas esminis skirtumas tarp šių lygčių – Foko operatoriaus išraiška priklauso nuo savo sprendinių, t.y. tikrinių banginių funkcijų. Todėl ši lygtis yra sprendžiama iteratyviai, kol tikrinių energijos verčių pokyčiai tampa mažesni nei pasirinktas konvergavimo kriterijus. Dėl tokio sprendimo būdo šis metodas yra pavadintas suderintinio lauko metodu. Foko operatorius yra užrašomas taip:

$$\hat{f}(\tau_1) = h_j(\tau_1) + \sum_j (J_j(\tau_1) - K_j(\tau_1)), \quad (7)$$

čia  $J_j(\tau_1)$  – kuloninės sąveikos tarp elektronų porų operatorius,  $K_j(\tau_1)$  – pamaininis integralas.

Kuloninės elektronų sąveikos operatorius išreiškia dviejų skirtingų elektronų tankio elektrostatinę sąveiką ir yra užrašomas taip:

$$J_j(\tau_1) = \int |\chi_j(\tau_2)|^2 r_{12}^{-1} d\tau_2. \quad (8)$$

Pamaininis integralas neturi atitiktis klasikiniame fizikoje. Šis integralas išreiškia energijos pokytį sukeitus du to paties sukinio elektronus vietomis ir yra užrašomas taip:

$$K_j(\tau_1)\chi_i(\tau_1) = \int d\tau_2 \chi_j^*(\tau_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\tau_2) \chi_j(\tau_1). \quad (9)$$

Tiesioginis Hartrio – Foko metodas molekuliniam skaičiavimams nebuvo tinkamas, nes nebuvo žinomos molekulinų orbitalių banginių funkcijų išraiškos, iš kurių turėtų būti konstruojama molekulinė banginė funkcija. 1951 m. Rutanas pasiūlė tiesinį atominių orbitalių kombinacijos metodą molekulinų orbitalių banginėms funkcijoms sudaryti [16]. Todėl žinant apytiksles atomines bangines funkcijas, Hartrio – Foko metodas tapo pritaikomas ir molekuliniam skaičiavimams.

$$\chi_i(\tau_1) = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \bar{\chi}_{\mu}, \quad (10)$$

čia  $C_{\mu i}$  – koeficientas, nusakantis atominės orbitalės indėlį į molekulinę orbitalę (optimizuojamas variaciniu metodu),  $\bar{\chi}_{\mu}$  – bazinė funkcija, nusakanti atominę orbitalę.

Įstačius 10 išraišką į 6 lygtį bei padauginus iš  $\bar{\chi}_{\mu}^*$  ir integruojant, gaunama Rutano – Holo lygtis:

$$FC = SC\varepsilon. \quad (11)$$

Tai yra pagrindinė lygtis, kuri sprendžiama atliekant molekulinis skaičiavimus Hartrio – Foko metodu. Ši lygtis yra panaši į 6 lygtį; esminis skirtumas yra atominių orbitalių sanklotos matrica (S), kuri turi būti diagonalizuojama šios lygties sprendimo metu. Sanklotos matricos diagonalizavimas atitinka normuotos funkcijų bazės pakeitimą į ortonormuotą.

### 1.1.2 Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo teorija jau 3 dešimtmečius plačiai naudojama molekulių skaičiavimams. Šiai teorijai pagrindus padėjo 1964 m. Hohenbergo ir Kono išleista publikacija, kurioje buvo įrodytos dvi svarbios teoremos, susijusios su tankio funkcionalo teorijos taikymu nesužadintų molekulių skaičiavimams. Pirmoji teigia, kad tam tikras elektroninis tankis gali atitikti tik vieną išorinį potencialą. Išorinis potencialas yra elektroninio tankio funkcionalas, kuris pilnai nusako visas nesužadintos būsenos savybes. Antroji teorema yra susijusi su variacinio metodo taikymu tankio funkcionalo teorijoje. Ši teorema teigia, kad elektroninis tankis, kuris minimizuoja sistemos energiją, yra tikslus nesužadintą molekulinę būseną atitinkantis elektroninis tankis [17]. Pilnosios sistemos energijos funkcionalas atrodo taip:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (12)$$

čia  $T[\rho]$  – elektronų kinetinės energijos funkcionalas,  $V_{ne}[\rho]$  – branduolių ir elektronų tarpusavio sąveikos funkcionalas,  $V_{ee}[\rho]$  – elektronų tarpusavio sąveikos funkcionalas.

Elektronų kinetinės energijos ir tarpusavio sąveikos nariai nėra žinomi dėl elektronų koreliacinių efektų. Todėl ši energijos funkcionalo išraiška tiesiogiai nėra pritaikoma. Branduolio ir elektronų tankio tarpusavio sąveikos funkcionalo forma yra žinoma:

$$V_{ne}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr, \quad (13)$$

čia  $v(r)$  – išorinis potencialas,  $\rho(r)$  – elektroninis tankis.

Siekiant apeiti elektronų sąveikos problemą, buvo įvesta fiktyvi Kono – Šemo sistema, kuri yra tokio paties elektroninio tankio, kaip ir nagrinėjamoji, tačiau šioje sistemoje nėra koreliacinių



efektų [18]. Fiktyvios Kono – Šėmo sistemos įvedimas iš dalies išsprendžia problemą dėl nežinomos formos energijos funkcionalo dėmenų:

$$E[\rho] = T^{KS}[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}^{KS}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (14)$$

čia  $T^{KS}[\rho]$  – Kono – Šėmo sistemos elektronų kinetinė energija,  $V_{ne}[\rho]$  – branduolio ir elektronų tarpusavio sąveikos funkcionalas,  $V_{ee}^{KS}[\rho]$  – elektronų tarpusavio sąveikos energijos funkcionalas,  $E_{xc}[\rho]$  – pakaitinės-koreliacijos energijos funkcionalas.

Trys pirmieji 14 lygties nariai yra žinomi. Paskutinio 14 lygties nario – pakaitinės-koreliacijos energijos funkcionalo – forma nėra žinoma, tad ji yra spėjama. Tiesa, šio nario indėlis į bendrą energiją siekia iki kelių procentų. Todėl didžioji dalis energijos apskaičiuojama tiksliai. Dėl likusios energijos dalies, kylančios iš pakaitinio-koreliacijos funkcionalo, priklauso molekulių skaičiavimų tikslumas, todėl svarbu rūpestingai pasirinkti naudojamą funkcionalą [19]. Pakaitinio-koreliacijos funkcionalo forma užrašoma taip:

$$E_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - V_{ee}^{KS}[\rho] + T[\rho] - T^{KS}[\rho]. \quad (15)$$

Kadangi pakaitinės-koreliacijos energijos funkcionalas susideda iš skirtumų tarp realios sistemos ir nesąveikaujančios sistemos, tai šis energijos narys yra gana mažas. Reali sistema skiriasi nuo nesąveikaujančios tik dėl koreliacinių efektų, kurie nėra dideli [20]. Įstačius žinomus narius į 14 lygtį gaunama:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\tau) \nabla_i^2 \chi_i(\tau) d\tau - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\tau_1)}{r_{1A}} d\tau_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho], \quad (16)$$

čia  $Z_A$  – branduolio A atominis skaičius,  $r_{1A}$  – elektrono atstumas nuo branduolio,  $r_{12}$  – atstumas tarp dviejų skirtingų elektronų.

Pakaitinis-koreliacijos potencialas yra apibrėžiamas kaip dalinė energijos išvestinė pagal elektroninį tankį ir paprastai yra skiriamas į dvi pakaitinio ir koreliacijos potencialų dedamąsias:

$$v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = v_x(\rho(r)) + v_c(\rho(r)). \quad (17)$$

Pavyzdžiui, populiarus ir plačiai chemikų naudotas funkcionalas B3LYP funkcionalas susideda iš Bekės trijų parametrų pakaitinio funkcionalo ir Lee-Yang-Parr koreliacijos funkcionalo [21].

### 1.1.3 DFT ir HF metodų palyginimas

HF ir DFT metodai naudojami pagrindinės būsenos molekulių skaičiavimams. HF yra paprasčiausias banginės funkcijos metodas. Banginė funkcija priklauso nuo  $4N$  sistemos kintamųjų, kur  $N$  yra bendras elektronų skaičius. Tuo tarpu elektroninis tankis, nepriklausomai nuo sistemos dydžio, priklauso tik nuo trijų kintamųjų, todėl elektroninio tankio išraiška matematiškai yra paprastesnė, lyginant su bangine funkcija. Taip pat banginė funkcija neturi eksperimentinio atitikmens, o elektroninis tankis yra fizikinis dydis, kuris gali būti išmatuojamas rentgeno spindulių arba elektronų difrakcijos tyrimais [22, 23]. Pats didžiausias DFT privalumas, kad skaičiavimo laikas šiuo metodu panašus į skaičiavimo laiką HF metodu, tačiau rezultatų tikslumas yra palyginamas su trikdžių teorija pagrįstu MP2 metodu [24]. Bendru atveju DFT metodas yra tikslesnis nei HF metodas, nes geriau susitvarko su koreliaciniais efektais ir mažo atstumo sąveikomis. HF metodas paprastai apskaičiuoja trumpesnius ryšio ilgius dėl nepakankamo elektronų koreliacijos efekto aprašymo. Tuo

tarpu DFT metodas dažnai apskaičiuoja didesnius ryšio ilgius [25]. DFT metodas prasčiau pasirodo sistemose, kuriuose yra toliveikių sąveikų [26]. Ši problema yra sprendžiama atliekant funkcionalų LC pataisas, kuriomis yra įvedamas nelokalumo, kylančio iš HF teorijos, priedas [27]. Kita problema DFT teorijoje yra tai, kad naudojami funkcionalai negali būti sistematiškai pagerinami [28]. Pavyzdžiui, HF skaičiavimo rezultatai gali būti laipsniškai gerinami didinant determinantų skaičių banginėje funkcijoje (t.y. naudojant daugiakonfigūracinius metodus). Didžiausia HF problema yra ta, kad banginė funkcija yra konstruojama tik iš vieno determinanto bei koreliaciniai efektai šioje teorijoje yra įskaitomi tik tarp vienodo sukinio elektronų [20].

## 1.2 CIS ir TD-DFT metodai

### 1.2.1 Tiesinio atsako nestacionarioji tankio funkcionalo teorija (TD-DFT)

Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija (TD-DFT) yra populiarūs ir plačiai naudojama teorija, kai nagrinėjamų sistemų išorinis potencialas kinta priklausomai nuo laiko. Šio metodo naudojimas susijęs su nereliatyvistinės nuo laiko priklausomos Šriodingerio lygties sprendimu:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(rt) \right] \psi(rt) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t), \quad (18)$$

čia  $v_s(rt)$  – yra efektinis potencialinis laukas.

Efektinis potencialinis laukas susideda iš kelių dedamųjų – išorinio lauko potencialo, elektronų tarpusavio sąveikos potencialo ir pakaitinio-koreliacijos potencialo:

$$v_s(rt) = v_{i\bar{s}}(rt) + \int d^3r' \frac{\rho(r't)}{|r-r'|} + v_{xc}(rt), \quad (19)$$

čia  $v_{i\bar{s}}(rt)$  – išorinio lauko potencialas,  $v_{xc}(rt)$  – pakaitinis-koreliacijos funkcionalas.

Išorinio lauko potencialas susideda iš elektronų sąveikos su branduoliais potencialo ir išorinio sistemą sužadinančio potencialo dedamųjų. Išorinio lauko potencialas priklausomai nuo nagrinėjamos sistemos gali įgauti įvairias formas. Pavyzdžiui, elektronų sąveikos su branduoliais potencialo operatorius įgauna tokią formą, kai yra nagrinėjamos cheminės reakcijos, t.y. branduoliai keičia pusiausvyros padėtis:

$$v_{i\bar{s}}(rt) = - \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|r - R_k(t)|}, \quad (20)$$

čia  $Z_k$  – yra k-tojo branduolio krūvis,  $R_k$  – yra k-tojo branduolio koordinatės.

Kai yra nagrinėjama molekūlės sąveika su elektromagnetine spinduliuote dipoliniu artiniu, išorinio sužadinančio potencialo narys yra tokios formos:

$$V_{i\bar{s}}(r_i, t) = Ef(t) \sin(\omega t) r_i \cdot \alpha, \quad (21)$$

čia  $\alpha$  – šviesos poliarizacija,  $\omega$  – šviesos kampinis dažnis,  $E$  – bangos amplitudė,  $f(t)$  – funkcija nusakanti šviesos impulso formą.

TD-DFT metodui pagrindus padėjo 1984 m. suformuluota Rungės ir Groso teorema, kuri yra DFT Hohenbergo – Kono teoremos atitikmuo. Rungės ir Groso teorema teigia, kad esant tam tikram išoriniam nuo laiko priklausančiam potencialui egzistuoja jį atitinkantis unikalūs molekūlės elektroninis tankis, kai sistema evoliucionuoja iš pradinės fiksuotos būsenos ( $t = 0$ ). Jei yra žinoma pradinė banginė funkcija, pagal 18 lygtį galima nustatyti, kaip keisis sistemos banginė funkcija laikui bėgant. Rungės ir Groso teoremą galima suformuluoti ir kitaip: jei molekūlės elektroninis tankis yra

žinomas, tada galima apskaičiuoti jį atitinkantį išorinį potencialą [29]. Elektroninis tankis priklauso tik nuo trijų erdvinųjų kintamųjų ir pilnai nusako visus kitus molekulinės parametrus. Didžioji dauguma TD-DFT skaičiavimų yra atliekama naudojant tiesinio atsako formalizmą. Remiantis šiuo formalizmu yra apskaičiuojamas tiesinis molekulinės sistemų parametru atsakas į išorinį trikdantį lauką. Vienas iš besikeičiančių parametru esant išoriniam sužadinančiam potencialiniam laukui – molekulinės elektroninio tankio pasiskirstymas. Šio pasiskirstymo pokytį pirmuoju artiniu galima laikyti kaip tiesiškai priklausantį nuo užduodamo išorinio potencialo:

$$\rho_1(rt) = \int dt' \int d^3r' \chi(rt, r't') v_1(r't'), \quad (22)$$

čia  $\chi(rt, r't')$  yra tiesinio atsako funkcija.

Nustačius tiesinio atsako funkcijos formą galima apskaičiuoti visus molekulinės parametrus pirmuoju artiniu, kai yra užduodamas išorinis potencialinis laukas [30]. Tiesinio atsako funkcija yra apibrėžiama kaip elektroninio tankio funkcionalo dalinė išvestinė pagal išorinį potencialą, kuris yra nesutrikdytos sistemos tankio funkcionalas pagal Rungės ir Groso teoremą:

$$\chi(rt, r't') = \left. \frac{\delta \rho[v_{i\bar{s}}](rt)}{\delta v_{i\bar{s}}(r't')} \right|_{v_{i\bar{s}}[\rho_o]} \quad (23)$$

Sąveikaujančiai daugelio kūnų sistemai tiesinio atsako funkcijos forma yra nežinoma, todėl yra įvedama pagalbinė Kono ir Šėmo sistema, kurios tiesinio atsako funkcijos forma yra žinoma. Tiesinio atsako funkcijos forma Kono ir Šėmo sistemai yra tokia:

$$\chi_{KS}(r, r', \omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{j,k=1}^{\infty} (n_k - n_j) \frac{\varphi_j^*(r) \varphi_k(r) \varphi_j^*(r') \varphi_k(r')}{\omega - \omega_{jk} + i\delta}, \quad (24)$$

čia  $n_{k,j}$  – yra Fermi orbitalių užpildymo koeficientai,  $\varphi_{k,j}(r)$  – neperturbuotos Kono ir Šėmo sistemos orbitalės,  $\omega_{jk}$  – energijos skirtumą tarp Kono ir Šėmo orbitalių atitinkantis kampinis dažnis.

Ši atsako funkcija turi polių ties  $\omega_{jk}$  dažniais, ties kuriais atsako funkcijos reikšmė auga iki begalybės. Sumavimas iki begalybės taip pat atitinka sužadanimus ir į kontinuumo būsenas. Tačiau energijos skirtumus tarp Kono ir Šėmo orbitalių atitinkantys  $\omega_{jk}$  dažniai nėra tikrieji sistemos sužadavimo dažniai. Tikroji sistemos tiesinio atsako funkcija yra susiejama su Kono ir Šėmo tiesinio atsako funkcija pagal tokią lygtį:

$$\chi(r, r', \omega) = \chi_{KS}(r, r'; \omega) + \int d^3x \int d^3x' \chi(r, x, \omega) \left[ \frac{1}{|x - x'|} + f_{xc}[\rho_o](x, x', \omega) \right] \chi_{KS}(x', r', \omega), \quad (25)$$

čia  $f_{xc}[\rho_o](x, x', \omega)$  – pakaitinis-koreliacijos branduolys.

Tai yra Dysono tipo lygtis, kuri susieja sąveikaujančią sistemą su nesąveikaujančia. Kadangi tikroji tiesinio atsako funkcija yra abiejose lygties pusėse, ši lygtis yra sprendžiama iteraciniu būdu. Iki šiol visos pristatytos lygtis yra tikslios, pirmosios aproksimacijos yra įvedamos spėjant nuo dažnio priklausomo pakaitinio-koreliacijos branduolio formą. Šis branduolys aprašo visus daugelio kūnų sistemos koreliacinius efektus bei priartina Kono ir Šėmo tiesinio atsako funkcijos polių prie tikrųjų [31]. Pati paprasčiausia aproksimacija, kai integralas 25 lygties dešinėje pusėje yra prilyginamas nuliui, vadinama nepriklausomų dalelių aproksimacija. Šiuo atveju sistemos sužadavimo energijos bus lygios energijų skirtumui tarp Kono ir Šėmo sistemos orbitalių. Tikslėsnė prielaida padaroma, kai  $f_{xc}$  yra prilyginamas nuliui. Ši aproksimacija yra vadinama atsitiktinės fazės aproksimacija [32]. Plačiausiai skaičiavimuose naudojama yra adiabatinė aproksimacija, kuri teigia,

kad pakaitinis-koreliacijos potencialas yra lygus pagrindinę būseną atitinkančiam pakaitiniam-koreliacijos potencialui, kuris yra tankio, tenkinančio nuo laiko priklausomą Šriodingerio lygtį, funkcionalas. Adiabatinė aproksimacija yra lokali laiko atžvilgiu, todėl ši aproksimacija kenčia nuo problemų, susijusių su nelokalumu laiko atžvilgiu. Ji yra tinkama tik sistemoms, kurios yra netoli pusiausvyros su silpna laikine priklausomybe. Yra žinoma, kad tikslus pakaitinis-koreliacijos funkcionalas turi priklausyti nuo būsenos praeityje [33]. Pagal lokalumą erdvėje pakaitiniai-koreliacijos funkcionalai išsiskiria taip pat ir kaip DFT atveju. Pavyzdžiui, paprasčiausias homogeninių elektroninių dujų artinys [34], kai pakaitinis-koreliacijos funkcionalas yra lokalus laiko ir erdvės atžvilgiu, yra vadinamas adiabatiniu lokalaus tankio artiniu:

$$f_{xc}^{ALDA}(r, r', t, t') = \delta(r - r')\delta(t - t') \left. \frac{d^2 \varepsilon(\rho)}{d\rho^2} \right|_{\rho = \rho_0} \quad (26)$$

Dėl naudojamos adiabatinės aproksimacijos visi TD-DFT naudojami funkcionalai susiduria su tokiomis pačiomis problemomis kaip ir DFT atveju. Viena didžiausių problemų, susijusių su naudojamais funkcionalais, yra ta, kad jie neatkartoja teisingo asimptotinio potencialo Rydbergo ir krūvio pernašos sužaditimams [35]. TD-DFT metodu sužadavimo energijoms gauti yra sprendžiama tokia bendro pavidalo matricinė lygtis:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix}, \quad (27)$$

čia X, Y – sužadavimo amplitudės,  $\omega$  – sužadavimo energija.

A ir B matricinių elementų išraiškos yra tokios:

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb); \\ B_{ia,jb} &= (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj). \end{aligned} \quad (28)$$

### 1.2.2 Viennelektronų konfigūracijų sąveikos (CIS) metodas

Konfigūracijų sąveikos metodai naudoja banginę funkciją, kuri yra tokios eilutės pavidalo:

$$\psi = c_0 \Phi_{HF} + \sum_{i,k} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i<j \\ k<l}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{i<j<k \\ k<l<m}} C_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \dots, \quad (29)$$

čia a, b, c – atitinka neužpildytus (virtualius) elektronų energijos lygmenis, o i, j, k – užpildytus energetinius lygmenis. Determinantai  $\Phi_a^p$  atitinka viennelektroninius sužadimus,  $\Phi_{ab}^{kl}$  – dvielektroninius ir t.t.

Determinantas  $\Phi_i^a$  gaunamas  $\Phi_{HF}$  determinante pakeitus užpildytą i sukininę orbitalę į a orbitalę. Hartrio ir Foko suderintinio lauko procedūra optimizuoja molekulinės orbitales. Konfigūracijų sąveikos metodai fiksuoja molekulinės orbitales ir variaciniu metodu optimizuoja koeficientus  $C_i^{a\dots}$ . Įskaitant visas galimas konfigūracijas bei naudojant kuo didesnę funkcijų bazę yra pasiekama tikslaus rezultato riba. Tačiau praktiškai tokią ribą pasiekti galima tik mažiausioms molekulėms [36]. Determinantų skaičius tam tikrai molekulei gali būti išreiškiamas binominiu koeficientu:

$$\binom{2K}{N}, \quad (30)$$

čia K yra bendras erdvinių orbitalių skaičius, N yra užimtų sukininių orbitalių skaičius.

Iš šios lygties matyti, kad didėjant sistemai smarkiai auga galimas konfigūracijų skaičius. Pavyzdžiui, molekulei, turinčiai keturis suporuotus elektronus, minimalaus dydžio funkcijų bazėje, pilnam banginės funkcijos skleidiniui sudaryti reikėtų 70 determinantų. Šis skaičius santykinai yra nedidelis, tačiau didinant funkcijų bazę problema aštrėja. Tad praktikoje pilnoji konfigūracijų sąveikos erdvė yra ribojama iki santykinai nedidelių pakeitimų. Apribojant konfigūracijų erdvę iki viengubų pakeitimų determinantų skaičius sumažėja iki 16. Determinantų skaičius, tenkantis tam tikro dydžio pakeitimui, gali būti apskaičiuojamas pagal tokią formulę:

$$\binom{N}{n} \binom{2K - N}{n}, \quad (31)$$

čia  $n$  – pakeitimų skaičius pagrindinės būsenos determinante.

CIS metodas apsiriboja iki viengubų sukininės orbitalės pakeitimų ( $n = 1$ ). Ribojant pakeitimų skaičių pastebimai sumažėja ir problemos dydis. CIS yra paprasčiausias konfigūracijų sąveikos metodas bei Hartree ir Focko suderintinio lauko procedūros analogas sužadintų molekulinų sistemų nagrinėjimui. Šio metodo privalumas yra dydžio pastovumas, t.y. dviejų begaliniu atstumu atskirtų molekulių sistemos bendroji energija yra lygi atskirų molekulių energijų sumai [37]. Viengubai pakeisti determinantai nesąveikauja su pagrindinę būseną atitinkančiu Sleiterio determinantu, todėl CIS metodas nepagerina pagrindinės būsenos savybių. Sužadinimo energijoms gauti CIS metodu yra sprendžiama tokio paties pavidalo matricinė lygtis (28), kurioje elementai  $B$  yra prilyginami nuliui. Tada 28 lygtis supaprastėja iki tokio pavidalo:

$$AX = \omega X. \quad (32)$$

Matricos  $A$  elementai apskaičiuojami pagal tokią lygtį:

$$A_{ia,jb} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} + (ia||jb), \quad (33)$$

čia  $\varepsilon_a$  – virtualios  $a$  orbitalės energija,  $\varepsilon_i$  – užimtos  $i$  orbitalės energija,  $(ia||jb)$  – antisimetrizuotas dviejų elektronų integralas,  $\delta_{ab}$ ,  $\delta_{ij}$  – atitinkamos Kronekerio delta funkcijos.

Taip pat CIS metodu galima apskaičiuoti analitinius gradientus, kurie leidžia surasti mažiausios energijos struktūrą, apskaičiuoti virpesinius dažnius bei kitas sužadintos būsenos savybes [38].

### 1.2.3 CIS ir TD-DFT palyginimas

TD-DFT ir CIS metodai yra naudojami sužadintų molekulių struktūros optimizacijai, vertikalų sužadinimų energijų bei sugerties ir spinduliavimo osciliatorių stipriams skaičiuoti. Šie metodai yra paprasčiausi sužadintų molekulinų sistemų tyrimui bei jų naudojami skaičiavimo resursai yra panašūs [39]. TD-DFT tampa patogia alternatyva CIS metodui, nes juo dažnai apskaičiuojamos tikslesnės sužadinimo energijos vertės. TD-DFT privalumas yra tas, kad jis puikiai susitvarko su molekulėmis, kuriuose dominuoja mažo atstumo sąveikos, tačiau prastai pasirodo sistemose su krūvio pernaša dėl klaidingo potencialo asimptotinio pobūdžio [35]. Yra atliktų skaičiavimų, kurie parodė, kad TD-DFT metodo tikslumas koreliuoja su krūvio pernašos dydžiu sistemoje [40]. Šią problemą dalinai išsprendžia naudojamų funkcionalų LC pataisa, kuri yra aptariama 1.3. skyriuje [41]. TD-DFT metodu sužadintoms molekulėms, kuriuose egzistuoja vidinė krūvio pernaša, apskaičiuota energija dažnai yra mažesnė nei tikroji ir šis neatitikimas auga, didėjant molekulės ar molekulinio komplekso dydžiui. Šis neatitikimas siejamas su TD-DFT apibendrinto elektroninio tankio pakaitinio-koreliacijos funkcionalo naudojimu [42]. CIS metodo teorinis privalumas lyginant su TD-DFT yra tas, kad krūvio pernašos sistemoms sąveikos asimptotinio potencialo kitimo charakteristika atitinka

teisingą formą. Nepaisant to CIS metodas irgi prastai susitvarko su krūvio pernašos reiškiniiais molekulinėse sistemose. Trūkumas slypi tame, kad nėra įvertinama dinaminė elektronų koreliacija sužadintoje būsenoje. Tai yra pagrindinė vertikalios sužadavimo energijos paklaidos, kuri neretai siekia iki 1 eV, priežastis. Kitas CIS metodo skaičiavimų paklaidos šaltinis tam tikroms sistemoms yra didesnis indėlis dvielektroninių sužadinių, kurie išeina už šio metodo ribų [39]. TD-DFT taip pat nagrinėja tik vieno elektrono sužadinius. Dvigubų elektroninių sužadinių indėlis į molekulinės sužadimą ir dinaminiai koreliacijos efektai yra įvertinami atliekant trikdžių teorijos pataisas; dėl šių pataisų CIS metodas virsta į CIS(D).

### 1.3 Darbe naudojamų funkcionalų apžvalga

#### 1.3.1 B3LYP

Šis funkcionalas nuo pat jo sukūrimo 1993 m. tapo gerai žinomu ir plačiai mokslinėje veikloje naudojamu DFT funkcionalu. Jo sėkmę lėmė pasiektas didelis tikslumas organinių ir neorganinių junginių struktūros bei elektroninių būsenų energijos skaičiavimams. Šis funkcionalas plačiai buvo naudojamas apie 20 metų, tačiau ilgainiui išryškėjo funkcionalo trūkumų, kurie lėmė naujų funkcionalų išpopuliarėjimą DFT srityje [43]. Pats didžiausias B3LYP funkcionalo trūkumas yra susijęs su negebėjimu įvertinti van der Valso sąveikas. Iš šio trūkumo kyla problemos lyginant organinių molekulių susidarymo entalpiją su eksperimentiniais duomenimis [44]. Neatitikimas didėja kartu su molekulinės dydžiu. Taip pat didėjant alkilo grupės dydžiui, didėja R-X (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu ir X = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH, F) ryšio homolitinės disociacijos energijos nustatymo paklaida [45]. Šis funkcionalas negeba teisingai nustatyti izomerų energijų bei reakcijos barjerų dydžių [46]. B3LYP funkcionalo išraiška pavaizduota 34 lygtyje:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)E_x^{Slater} + AE_x^{HF} + B\Delta E_x^{B88} + (1 - C)E_c^{VWN5} + CE_c^{LYP}, \quad (34)$$

čia empiriniai parametrai  $A = 0,20$ ,  $B = 0,72$ ,  $C = 0,81$  [47].

Išraiškos 34 pakaitinė (*angl.* exchange) energijos dalis susideda iš narių, apskaičiuotų pagal Sleiterio – Dirako, B88 pakaitinius funkcionalus.  $E_x^{HF}$  yra pakaitinės energijos dėmuo, apskaičiuotas HF-SCF metodu. Koreliacinės energijos dalis susideda iš energijos, apskaičiuotos pagal VWN5 ir LYP koreliacijos funkcionalus.

#### 1.3.2 CAM-B3LYP

Prie išvardintų B3LYP funkcionalo trūkumų prisideda ir tai, kad šis funkcionalas netinka krūvio pernašos būsenoms bei sužadintoms Rydbergo būsenoms modeliuoti. Šio trūkumo priežastis yra, kad sąveikos jėgos esant dideliame atstumui kinta pagal  $-0,2r^{-1}$  priklausomybę, o ne pagal teisingą  $-r^{-1}$ . Ši problema buvo išspręsta sąveikos potencialo operatorių išskaidžius į du narius:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (35)$$

čia  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$  yra lygties parametrai.

$\alpha$  parametras nusako HF-SCF metodu apskaičiuotos energijos indėlį esant artimai (*angl.* short-range) sąveikai, parametras  $\beta$  leidžia nustatyti energijos iš tankio funkcionalo teorijos indėlį. Pirmasis 35 lygties narys įvertina artimos sąveikos indėlį į sąveikos potencialą, antrasis –

tolimosios (*angl.* long-range). Originalus B3LYP funkcionalas naudoja  $\alpha = 0,2$  ir  $\beta = 0,0$  parametrus, CAM-B3LYP –  $\alpha = 0,2$  ir  $\beta = 0,4$  [48].

### 1.3.3 M06-2X

Minesotos klasės M06-2X funkcionalas yra skirtas molekulėms, sudarytoms iš pagrindinės grupės elementų, termocheminiams, cheminiams, kinetiniams parametrų skaičiuoti. Šis funkcionalas tinkamas sistemoms su nekovalentinėmis sąveikomis, sužadintoms krūvio pernašos ir Rydbergo būsenoms skaičiuoti. M06-2X kompensuoja B3LYP trūkumus, tačiau šis funkcionalas yra jautrus integravimo tinklelio tankumui [49]. Šio funkcionalo išraiška pavaizduota 36 lygtyje:

$$E_{xc}^{Hyb} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}, \quad (36)$$

čia  $X$  – parametras, nusakantis HF pakaitinės energijos dalį ( $X = 54$ ).  $E_x^{DFT}$  ir  $E_c^{DFT}$  energijas atitinkantys funkcionalai susideda iš M05 ir VSXC funkcionalų tiesinės kombinacijos [50].

### 1.3.4 wB97X-D

1997 m. Bekės pasiūlytas B97 funkcionalas pasiekė didžiulį apskaičiuotų termocheminių parametrų tikslumą. Tačiau šis funkcionalas turi esminį trūkumą: pakaitinis-koreliacijos potencialas kinta pagal  $-C_x/r$  priklausomybę, o ne pagal  $-1/r$ . Dėl šios priežasties B97 funkcionalas yra netinkamas krūvio pernašos sistemoms aprašyti. Šiai problemai spręsti buvo pasitelkta Kulono sąveikos operatoriaus padalijimo į dvi komponentes schema pagal 35 lygtį, kai  $\alpha = 0$  ir  $\beta = 1$ . Pirmoji komponentė skirta artiveikei sąveikai aprašyti, antroji – toliveikei. Atitinkamai pakaitinės energijos narys skaidomas į artiveikės ir toliveikės sąveikos komponentus (41 lygtis). Energijos dėmuo dėl toliveikių sąveikų ( $E_x^{LR-HF}$ ) skaičiuojamas į HF pakaitinės energijos integralą įterpiančią 35 lygties antrąją narį kaip potencinės sąveikos operatorių:

$$E_x^{LR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\delta} \sum_{i,j}^{occ} \int \int \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (37)$$

čia  $\psi_{i\sigma}^*$  –  $i$ -toji  $\sigma$ -sukinio ortonormuota molekulinė orbitalė.

Energijos komponentę dėl artiveikių sąveikų aprašo tankio funkcionalas, įvertinamas pagal šią lygtį:

$$E_x^{SR-GGA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}^{GGA} F(a_{\sigma}) dr, \quad (38)$$

čia  $\rho_{\sigma}$  –  $\sigma$ -sukinio elektroninis tankis,  $F(a_{\sigma})$  – nuo bedimensio parametro  $a_{\sigma}$  priklausoma slopinimo funkcija,  $K_{\sigma}^{GGA}$  – operatorius, kuris nusako tam tikrą apibendrinto elektronų tankio artinį ir yra apibrėžiamas taip:

$$E_x^{GGA} = \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}^{GGA} dr. \quad (39)$$

Slopinimo funkcijos ( $F(a_{\sigma})$ ) išraiška tokia:

$$F(a_\sigma) = 1 - \frac{8}{3} a_\sigma \left[ \sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2a_\sigma} \right) + (2a_\sigma - 4a_\sigma^3) \exp \left( -\frac{1}{4a_\sigma} \right) - 3a_\sigma + 4a_\sigma^3 \right], \quad (40)$$

čia  $a_\sigma$  – bedimensis parametras.

Pakaitinis-koreliacijos energijos funkcionalas įgauna tokį pavidalą:

$$E_{xc}^{wB97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97}. \quad (41)$$

Esant mažoms  $\mu$  vertėms (35 lygtis) artiveikių sąveikų atstumai ima didėti, todėl jų aprašymas pusiau lokaliomis tankio funkcionalų aproksimacijomis tampa neefektyvus. Šiai problemai spręsti į aukščiau aprašytą išraišką įvedamas narys  $c_x E_x^{SR-HF}$ , kuris įveda nelokalumo efektą, kylantį iš HF teorijos, kai  $\mu$  vertės yra mažos. Energijos komponentė  $E_x^{SR-HF}$  skaičiuojama pagal šią lygtį:

$$E_x^{SR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\delta} \sum_{i,j}^{occ} \int \int \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{\operatorname{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_2) \psi_{j\sigma}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (42)$$

Siekiant geriau aprašyti nekovalentines sąveikas, dar įvedama dispersijos pataisa, kuri aprašo Londono dispersijos sąveikas geriau nei atitinkamas LC variantas. Dėl aptartų pataisų funkcionalas  $\omega B97X-D$  kur kas geriau aprašo sistemas su nekovalentinėmis sąveikomis nei B97, tačiau kovalentines sąveikas abu funkcionalai aprašo panašiai [51]. Galutinė  $\omega B97X-D$  funkcionalo forma yra tokia:

$$E_{xc}^{wB97XD} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} + E^D, \quad (43)$$

čia  $E^D$  – dispersijos energijos pataisa:

$$E^D = -\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}), \quad (44)$$

čia  $N$  yra lygus bendram atomų skaičiui molekulėje,  $C_6^{ij}$  – dispersijos koeficientas atomų porai  $ij$ ,  $R_{ij}$  – atstumas tarp atomų branduolių,  $f_{damp}(R_{ij})$  – slopinimo funkcija.

#### 1.4 Funkcionalų B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, $\omega B97X-D$ palyginimas

Aptartų funkcionalų formos yra apibendrintos ir surašytos 1 lentelėje:

**1 lentelė.** Apžvelgiamų funkcionalų apibendrinimas

Funkcionalas	Pakaitinis narys			Toliveikos pataisa	$\alpha$	$\beta$	Koreliacijos narys		Papildomi nariai
B3LYP	B88	Slater	HF	–	0,2	0,0	VWN5	LYP	–
CAM-B3LYP	SR-B88	LR-Slater	LR-HF	CAM	0,2	0,4	VWN5	LYP	–
$\omega B97X-D$	SR-B97	SR-HF	LR-HF	LC	0,0	1,0	B97		$E^D$
M06-2X	DFT		HF	–	–	–	DFT		–

$E^D$  – dispersijos pataisa (44 lygtis), DFT – tankio funkcionalų kombinacija (žr. 1.3.3 poskyrį), LR-HF – energijos komponentės iš Hartrio-Foko teorijos toliveikos pataisa (37 lygtis), SR-HF – energijos komponentės iš Hartrio-Foko teorijos artiveikos pataisa (42 lygtis), SR-B97 ir SR-B88 – artiveikės funkcionalų B97 ir B88 pataisos pagal (38) lygtį. Kiekvienas funkcionalas yra pakaitinių ir koreliacijos narių svertinė suma.



J.P.Perdew tankio funkcionalus išdėstė į seką pagal didėjančią tikslumą, žinomą kaip „Jokūbo laiptai“. Žemiausią padėtį užima lokalaus sukinio tankio aproksimacijos (*angl.* Local Spin Density Approximation, LSDA) funkcionalai, kurių kintamasis yra elektroninis tankis tam tikrame erdvės taške. Taip pat naudojamas homogeniško elektroninių dujų tankio artinys. Aukštesnę padėtį užima funkcionalai, naudojantys apibendrinto elektroninio tankio artinį (*angl.* Generalized Gradient Approximation, GGA). Šių funkcionalų kintamasis yra ne tik elektroninis tankis, bet ir elektroninio tankio gradientas tam tikrame erdvės taške. Gradientas leidžia įvertinti elektroninio tankio pokytį su nykstančiu koordinatinių pokyčių erdvėje, todėl šie funkcionalai yra vadinami pusiau lokaliais [52]. B3LYP, CAM-B3LYP ir  $\omega$ B97X-D yra hibridiniai apibendrinto elektroninio tankio artinio funkcionalai. Dar egzistuoja meta-GGA funkcionalai, kurie prie esamų kintamųjų prideda dar vieną – kinetinės sukinio energijos tankį. M06-2X hibridinis funkcionalas užima šią padėtį [50]. Jis yra tikslesnis molekuliniam skaičiavimams nei B3LYP ir B97 funkcionalai dėl 1.3 skyriuje išvardintų priežasčių. CAM ir LC toliverkos pataisos (1 lentelė) išsprendžia B97, B3LYP negebėjimą aprašyti dispersines sąveikas, kurių prigimtis yra nelokali. Toliau šiame tekste bus lyginami tik  $\omega$ -B97XD, CAM-B3LYP ir M06-2X funkcionalai. Tankio funkcionalų tikslumas yra įvertinamas ir palyginamas, kai jie naudojami apskaičiuoti junginių termocheminių ir spektroskopinių savybių, reakcijos barjerų, dydžių, nekovalentinių sąveikų parametrus, kurie yra žinomi. Gauti rezultatai yra lyginami su eksperimentiniais duomenimis arba su tikslesniu metodu gautais rezultatais [43]. Funkcionalo tikslumas dažnai priklauso nuo nagrinėjamos sistemos ir nuo to, kuriose sistemose buvo parametrizuotas funkcionalas. Pavyzdžiui, M06-2X funkcionalas buvo parametrizuotas pagrindinės grupės elementų junginių savybėms skaičiuoti, todėl šis funkcionalas netinka pereinamųjų metalų junginių parametrų skaičiavimams [50]. S. Grimme ir L. Goerigk atliko išsamų tankio funkcionalų palyginimą GMTKN30 duomenų bazėje. Ši bazė skaidoma yra į tris skyrius. Pirmasis yra bazinių molekulinė savybių, antrasis – reakcijos energijų, trečiasis – nekovalentinių sąveikų energijos skaičiavimui. Nekovalentines sąveikas geriausiai aprašo funkcionalas  $\omega$ B97X-D, po jo seka M06-2X ir CAM-B3LYP funkcionalai. Tačiau lyginant bendrą šių funkcionalų skaičiavimo tikslumą GMTKN30 bazėje geriausiai pasirodė M06-2X funkcionalas, tada  $\omega$ B97X-D ir CAM-B3LYP funkcionalai [53]. N. Mardirossiana ir M. H. Gordon atliko 200 tankio funkcionalų palyginimą MGCDB84 duomenų bazėje, tarp jų ir  $\omega$ B97X-D, M06-2X, CAM-B3LYP funkcionalų [54]. Rezultatai surašyti 2 lentelėje:

**2 lentelė.** B97X-D, M06-2X ir CAM-B3LYP funkcionalais MGCDB84 duomenų bazėje apskaičiuotų energijų (kcal/mol) vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai (RMSD) [54]

Funkcionalas	NCED	NCEC	NCD	IE	ID	TCE	TCD	BH
$\omega$ B97X-D	0,37	1,01	1,46	0,67	3,11	3,44	5,79	2,34
M06-2X	0,43	2,52	0,99	0,50	5,56	3,29	7,23	2,57
CAM-B3LYP	2,05	3,02	1,53	1,12	6,76	4,46	9,48	4,11

Lentelėje naudojami sutrumpinimai: dimerų nekovalentinės sąveikos (NCED), klasterių nekovalentinės sąveikos (NCEC), sudėtingesni atvejai dimerų nekovalentinių sąveikų (NCD), izomerizacijos energijos (IE), sudėtingesnių izomerizacijos procesų energijos (ID), termocheminiai parametrai (TCE), sudėtingesnių sistemų termocheminiai parametrai (TCD), barjerų dydžiai (BH)

2 lentelėje surašyti vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai  $\omega$ B97X-D, M06-2X ir CAM-B3LYP funkcionalams, susiję su įvairių energetinių parametrų skaičiavimu skirtingose sistemose. Prasčiausiai iš visų trijų funkcionalų pasirodė CAM-B3LYP funkcionalas, jo vidutiniai kvadratiniai

nuokrypiai yra didžiausi. M06-2X funkcionalas tikslesnius rezultatus apskaičiavo tik NCD, IE ir TCE duomenų kategorijose, likusiose geriausiai pasirodė ωB97X-D funkcionalas.

## 2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 2.1 Skaičiavimo metodai

Visi molekuliniai skaičiavimai atlikti naudojant Gaussian09 [55] ir Gaussian16 [56] programinę įrangą. Molekulinės struktūros nupieštos naudojantis GaussView 6.1.1 programa [57]. Ribinės funkcijų bazės ekstrapoliacijai 8VBDP molekulės pagrindinės būsenos struktūra buvo optimizuota M06-2X, B3LYP, CAM-B3LYP ir wB97X-D funkcionalais naudojant cc-pVDZ funkcijų bazę. Toliau buvo skaičiuojamos minėtais metodais optimizuotų struktūrų energijos, keičiant funkcijų bazę į cc-pVTZ ir cc-pVQZ. 8VBDP molekulės struktūra nebuvo optimizuojama su cc-pVTZ ir cc-pVQZ bazinių funkcijų rinkiniais, nes buvo laikomasi prielaidos, kad molekulės struktūra žymiai nepakinta pakeitus bazinių funkcijų rinkinį. Pagrindinės būsenos (S0) ir sužadintos būsenos (S1) struktūros asimptotinės energijos esant ribinei funkcijų bazei buvo rastos naudojantis eksponentinės ekstrapoliacijos schema [58]:

$$E(cc - pVLZ) = E_{\infty} + Be^{-L\alpha}, \quad (45)$$

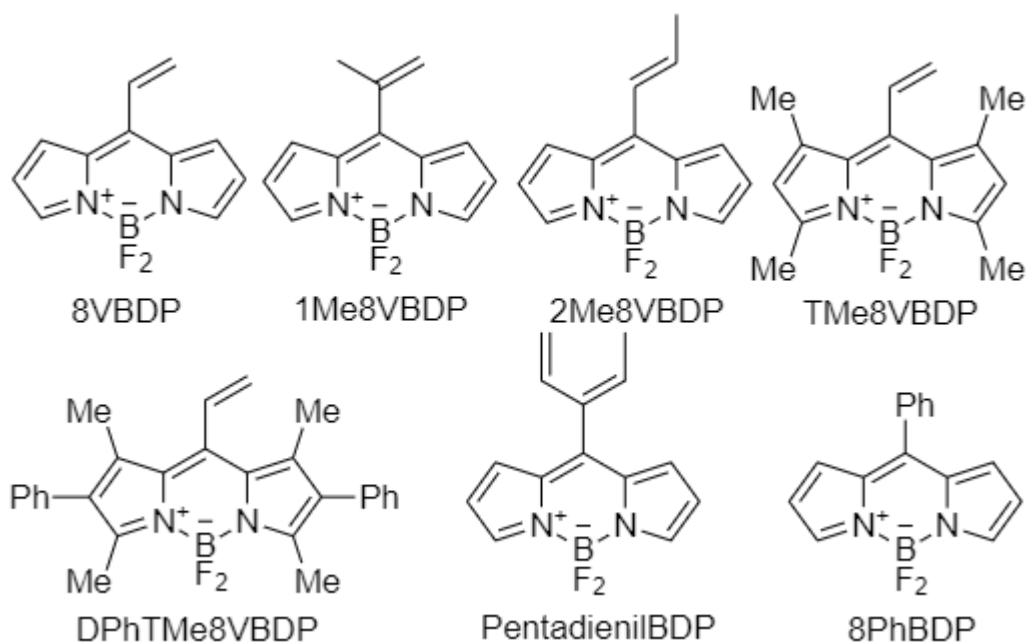
čia  $E_{\infty}$  – ekstrapoliuota energija,  $L$  – padalinto valentingumo laipsnis (2, 3, 4).

Kitoms molekulėms visi skaičiavimai buvo atlikti naudojantis Minesotos klasės M06-2X funkcionalu ir cc-pVDZ bazinių funkcijų rinkiniu. Struktūros optimizacijos konvergencija yra pasiekama, kai energijos gradiento dydis yra mažesnis nei  $1,5 \cdot 10^{-5}$  atominių vienetų. Funkcionalo integravimui buvo naudotas itin smulkus integravimo tinklelis (angl. *ultrafine*). Struktūros optimizacija buvo atliekama kartu su virpesinių modų paieška. Minimalios energijos struktūra buvo patvirtinta, neradus menamų virpesinių dažnių. Hartrio ir Foko suderintinio lauko procedūros konvergencija yra pasiekama, kai dviejų paskutinių iteracijų tankio matricos elementų skirtumas yra mažesnis nei  $1 \cdot 10^{-5}$ . Tirpiklio įtaka molekulėms savybėms buvo įvertinta naudojantis poliarizuojamumo kontinuumo modeliu [59]. Skaičiavimai atlikti naudojant tolueno tirpiklio parametrus. Sužadintos būsenos savybės buvo skaičiuojamos remiantis nestacionariąja tankio funkcionalo teorija.

### 2.2 Skaičiavimo rezultatai

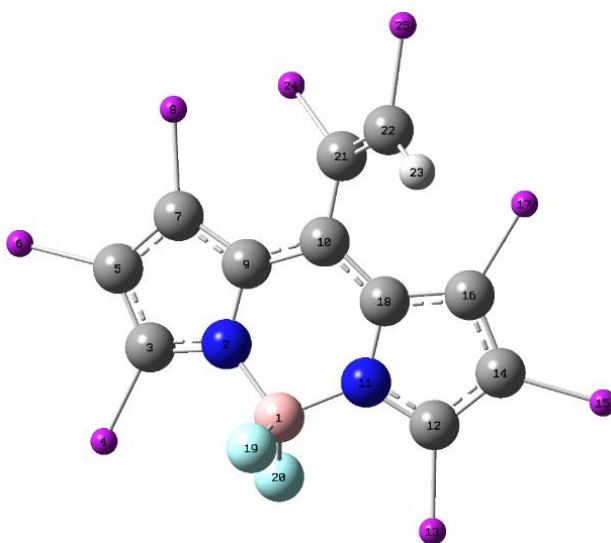
#### 2.2.1 Darbe nagrinėjamos molekulės

Šiame darbe buvo nagrinėjamos 7 molekulės, turinčios skirtingą angliavandenilio grupę *mezo* padėtyje ir skirtingus pakeitimus BODIPY fragmente. Šių molekulių struktūrinės formulės yra pavaizduotos 2 paveiksle.



**2 pav.** Šiame darbe nagrinėjamos molekulės ir jų pavadinimų sutrumpinimai.

Visos nagrinėjamos molekulės turi bendrą struktūrinį elementą (3 pav.), todėl sutampančios atomų pozicijos molekulėse bus sunumeruotos. Šios numeracijos bus laikomasi visame darbe.



**3 pav.** Nagrinėjamų molekulių sutampančio fragmento struktūra su sunumeruotais atomais. Atomų spalvos: pilki – anglies (C), pilkšvas – vandenilio (H), mėlyni – azoto (N), rožinis – boro (B), žydri – fluoro (F), violetiniai – nesutampančių pakaitų atomai.

Remiantis 3 pav. pavaizduota numeracija bus įvardinami sutampančio fragmento skirtingoms molekulėms struktūriniai parametrai bei lyginami tarpusavyje.

### 2.2.2 Ribinės funkcijų bazės ekstrapoliacija

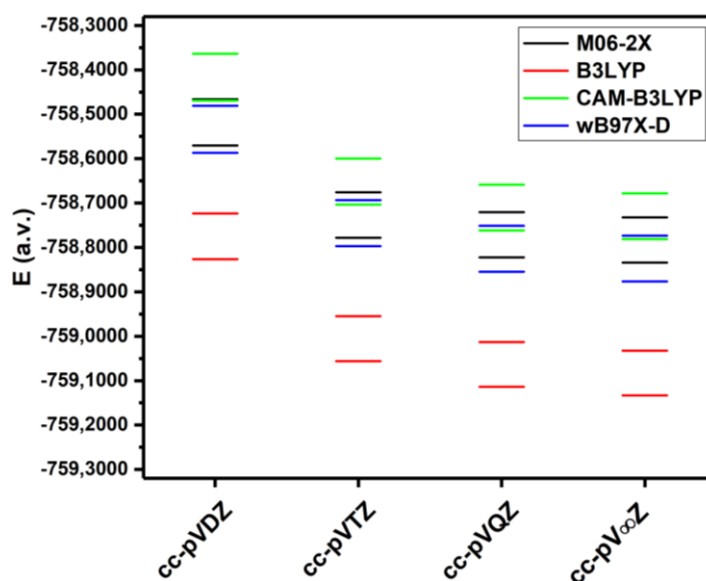
Ribinė 8VBDP struktūros pagrindinėje (S0) ir sužadintoje (S1) būsenose energija, esant begaliniam bazinių funkcijų rinkiniui, buvo gauta naudojant trijų taškų [2,3,4]- $\xi$  ekstrapoliacijos

schema (45 lygtis). Taip pat apskaičiuoti B ir  $\alpha$  parametrai kiekvienam funkcionalui. Visi apskaičiuoti parametrai yra surašyti 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Pagrindinės būsenos (S0) ir sužadintos būsenos (S1) 8VBDP struktūrų energijos, apskaičiuotos naudojant skirtingo dydžio bazinių funkcijų rinkinius

E; a.v.	M06-2X			B3LYP		
	S0	S1	$\Delta E$ ; eV	S0	S1	$\Delta E$ ; eV
cc-pVDZ	-758,570674	-758,466016	2,85	-758,826234	-758,723475	2,80
cc-pVTZ	-758,778453	-758,675644	2,80	-759,055959	-758,954877	2,75
cc-pVQZ	-758,822470	-758,720375	2,78	-759,113730	-759,013160	2,74
$E_{\infty}$	-758,834300	-758,732510	2,77	-759,133133	-759,032782	2,73
B	5,874	5,853		4,853	4,876	
$\alpha$	1,552	1,545		1,380	1,379	
E; a.v.	CAM-B3LYP			wB97X-D		
	S0	S1	$\Delta E$ ; eV	S0	S1	$\Delta E$ ; eV
cc-pVDZ	-758,469323	-758,364012	2,87	-758,586878	-758,481133	2,88
cc-pVTZ	-758,703452	-758,600038	2,81	-758,796958	-758,693167	2,82
cc-pVQZ	-758,761672	-758,658813	2,80	-758,854674	-758,751344	2,81
$E_{\infty}$	-758,780941	-758,678303	2,79	-758,876537	-758,773341	2,81
B	5,040	5,068		3,838	3,882	
$\alpha$	1,392	1,390		1,292	1,293	

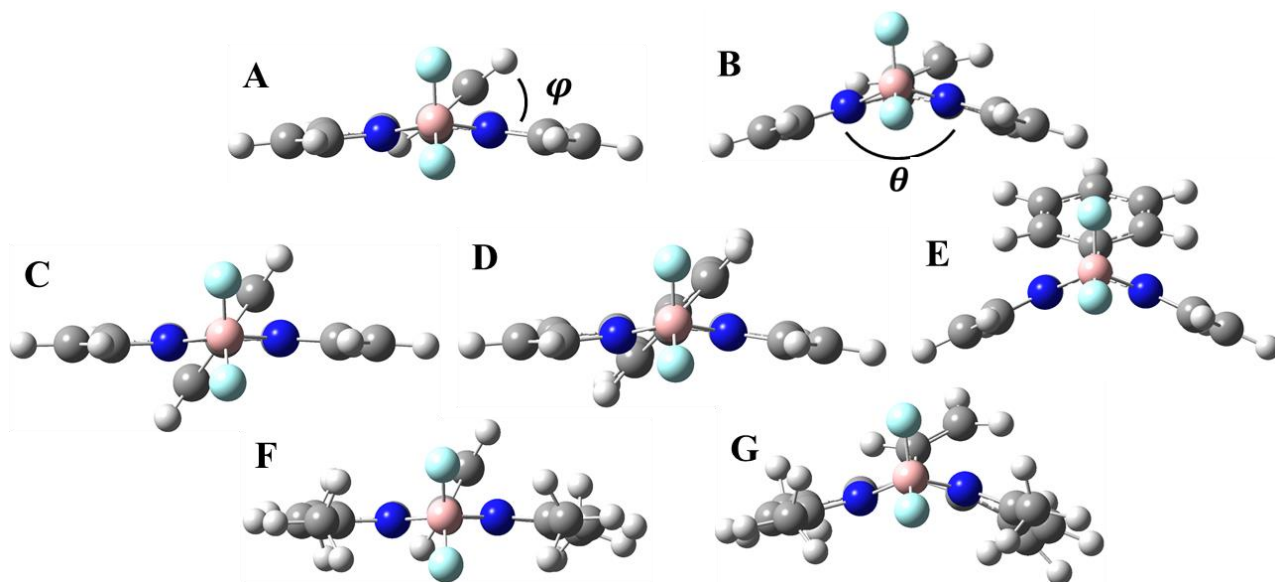
Ekstrapoliacijos metodui yra būtina funkcijų bazė, kurią nuosekliai didinant nuspėjama auga energijos skaičiavimo tikslumas. Funkcijų bazės cc-pVLZ (L = D, Z, Q,...) yra tinkamos šiam tikslui, jos yra optimizuotos koreliaciją įvertinančiais metodais [58]. Ribinės funkcijų bazės ekstrapoliacijos metodas leidžia įvertinti koreliacijos energiją ribiniu atveju. DFT metodas yra grįstas variaciniu principu, todėl elektroninis tankis, kuris atitinka mažesnę energiją, yra tikslesnis. Tiesa, DFT metodu apskaičiuota energija gali būti mažesnė nei tikroji dėl apytikslio pakaitinio-koreliacijos funkcionalo. M06-2X funkcionalui  $\alpha$  parametras yra didžiausias, todėl juo yra greičiau pasiekama ribinės funkcijų bazės konvergencija.



**4 pav.** 8VBDP molekulės pagrindinės ir sužadintos būsenų elektroninės energijos kitimas didėjant funkcijų bazės dydžiui.

Funkcijų bazės didinimas mažina 8VBDP molekulės pagrindinės ir pirmos sužadintos būsenų elektroninę energiją (4 pav.), todėl skaičiavimuose geriausia naudoti kuo didesnę funkcijų bazę. Tačiau funkcijų bazės didinimas taip pat didina skaičiavimo laiką, todėl svarbu yra rasti kompromisą tarp skaičiavimo sąnaudų ir rezultatų tikslumo. Kadangi funkcijų bazės didinimas mažina ne tik pagrindinės būsenos energijos dydį, bet ir pirmos sužadintos būsenos energijos dydį, energijos skirtumas tarp šių elektroninių būsenų yra mažiau priklausomas nuo funkcijų bazės dydžio. Šis skirtumas yra apibrėžiamas kaip vertikalaus elektroninio šuolio energija ( $\Delta E$ , 3 lentelė). Funkcijų bazės didinimas mažina ir apskaičiuotas vertikalias elektroninių energijas tik šis kitimas pastebimai mažesnis nei elektroninės energijos. Pavyzdžiui, M06-2X/cc-pVQZ metodu apskaičiuota pagrindinės būsenos energija skiriasi nuo ribinės per 0,32 eV, o sužadavimo energija skiriasi tik per 0,01 eV. Todėl vertikaliems elektroniniams šuoliams apskaičiuoti pakanka cc-pVDZ funkcijų bazės. DFT metodu ekstrapoliuota energija negali būti laikoma Hartrio ir Foko limitu, nes DFT metodas įskaito koreliacinius efektus per pakaitinį-koreliacijos funkcionalą.

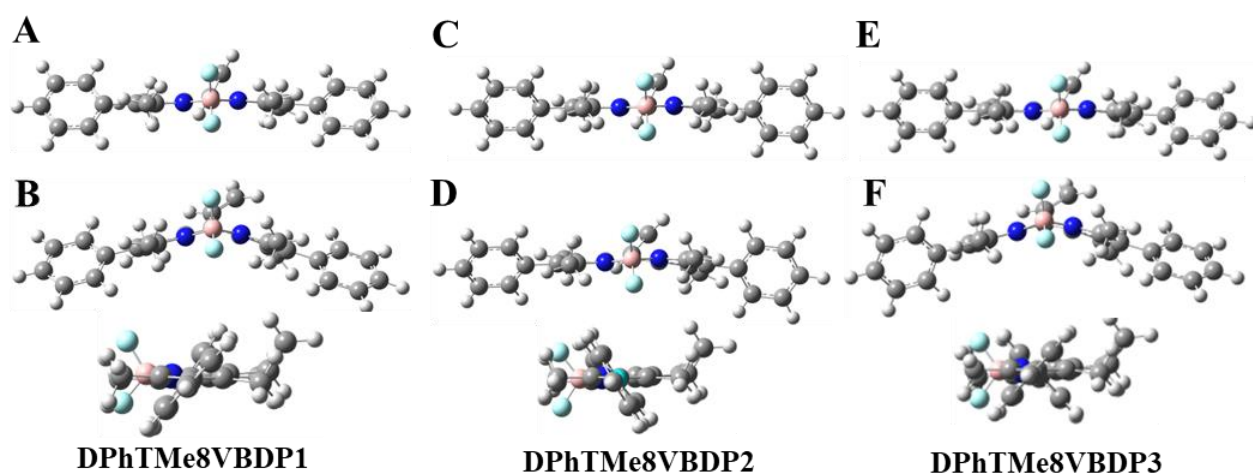
### 2.2.3 Nagrinėjamų molekulių optimizuotos struktūros



**5 pav.** 8-vinil-BODIPY molekulės struktūros: A – nesužadintos būsenos (S0) mažiausios energijos struktūra, B – struktūra (S1m), kuri atitinka sužadintos būsenos energijos minimumą. Apačioje optimizuotos 8-fenil-BODIPY molekulės struktūros: C – S0 struktūra, D – S1m struktūra, E – žemiausios sužadintos būsenos antrojo energijos minimumo (S1r) struktūra. F atitinka TMe8VBDP pagrindinės būsenos struktūrą, G – TMe8VBDP struktūra ties sužadintos būsenos minimumu.

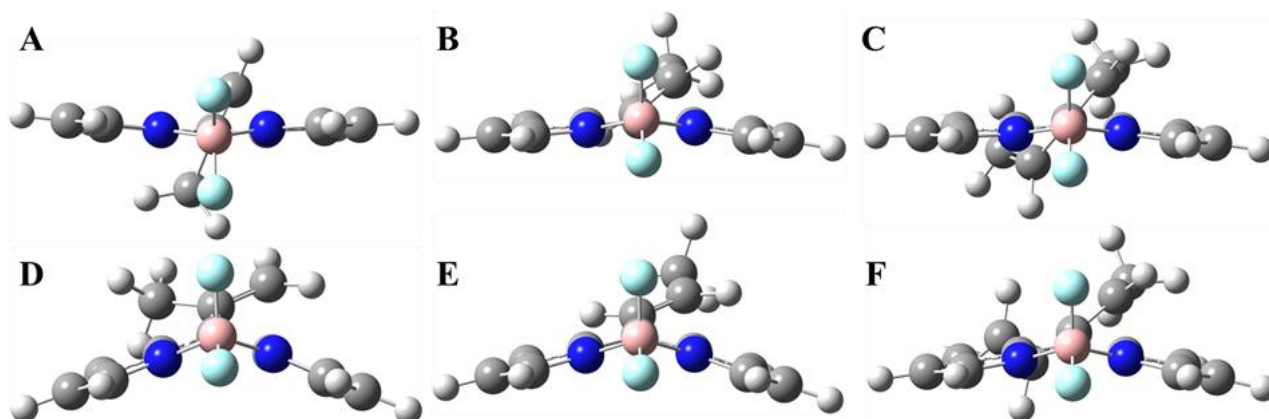
5 pav. pavaizduotos 8VBDP ir 8PhBDP bei TMe8VBDP molekulių struktūros keičiantis elektroninėms būsenoms. 8VBDP ir TMe8VBDP molekulės turi tik vieną sužadintos būsenos energijos minimumą atitinkančią struktūrą (5 pav. B ir G). Nagrinėjant šių molekulių sužadintos būsenos relaksacinius virsmus galima išskirti tokias koordinates: dvisienis kampas –  $\varphi$ , BODIPY plokštumos susilenkimo kampas –  $\theta$  (5 pav., A ir B). Dvisienis kampas  $\varphi$  apskaičiuojamas kaip dvisienių kampų tarp 22-21-10-18 ir 24-21-10-9 atomų vidurkis (3 pav.). Vektorius jungiantis 16 ir 10 atomus yra lygiagretus dešinėje esančiai pirolo žiedo plokštumai. Kitas vektorius jungiantis 1 ir 3 atomus yra lygiagretus kairėje esančiai pirolo žiedo plokštumai. Dvisienis kampas tarp 16-10-1-3 atomų yra panašus į dvisienį kampą tarp 7-10-1-12 atomų. Todėl šių dvisienių kampų vidurkis buvo

pasirinktas matuoti BODIPY plokštumos susilenkimo kampui –  $\theta$ . 8PhBDP molekulė turi dvi sužadintos būsenos minimumus atitinkančias struktūras S1m ir S1r. 8PhBDP molekulės S1m struktūra yra mažiau deformuota lyginant su S1r struktūra.



**6 pav.** DPhTMe8VBDP molekulės rotamerų struktūros: A, C, E – pagrindinės būsenos energijos minimumo (S0), B, D, F – pirmos sužadintos būsenos energijos minimumo (S1m). Apačioje yra pavaizduotos atitinkamų rotamerų A, C ir F struktūros iš šono bei tekste naudojami jų sutrumpinimai.

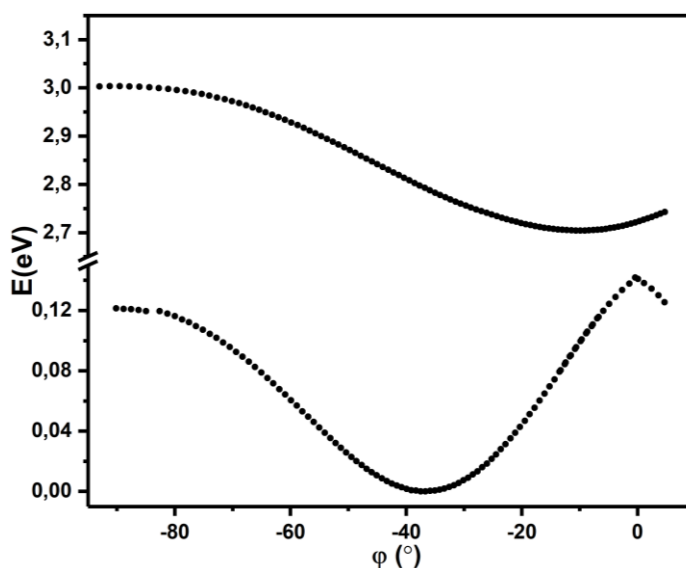
DPhTMe8VBDP molekulė pagrindinėje būsenoje sudaro tris skirtingus rotamerus, kurie skiriasi tarpusavyje fenilo grupių orientacija viena kitos atžvilgiu. 6 pav. yra pavaizduotos trijų DPhTMe8VBDP molekulės rotamerų minimalios energijos struktūros pagrindinėje (S0) ir sužadintoje (S1m) būsenose. 7 pav. yra pavaizduotos likusių trijų molekulių optimizuotos struktūros pagrindinėje (S0) ir pirmoje sužadintoje būsenoje (S1m).



**7 pav.** 1Me8VBDP, 2Me8VBDP ir pentadienilBDP molekulių struktūros. Pagrindinės būsenos energijos minimumo (S0): A – 1Me8VBDP, B – 2Me8VBDP, C – pentadienilBDP. Sužadintos būsenos globalaus minimumo (S1m): D – 1Me8VBDP, E – 2Me8VBDP, F – pentadienilBDP.

5, 6 ir 7 pav. yra matoma aiški tendencija 8VBDP, 8PhBDP, TMe8VBDP, DPhTMe8VBDP, 1Me8VBDP, 2Me8VBDP ir pentadienilBDP molekulėms pereinant iš S0 struktūros (5 pav. A, C, F), (6 pav. A, C, E) ir (7 pav. A, B, C) į S1m struktūrą (5 pav. B, D, G), (6 pav. B, D, F) ir (7 pav. D, E, F) BODIPY plokštuma lenkiasi ( $\theta$  kampas mažėja) ir keičiasi dvisienis kampas  $\varphi$  (4 lentelė).

## 2.2.4 Nagrinėjamų molekulių potencinio paviršiaus pjūvio skaičiavimai



**8 pav.** 8-vinil-BODIPY molekulės energijos nesužadintoje būsenoje (S0) ir sužadintoje (S1) priklausomybė nuo dvisienio kampo ( $\varphi$ ).

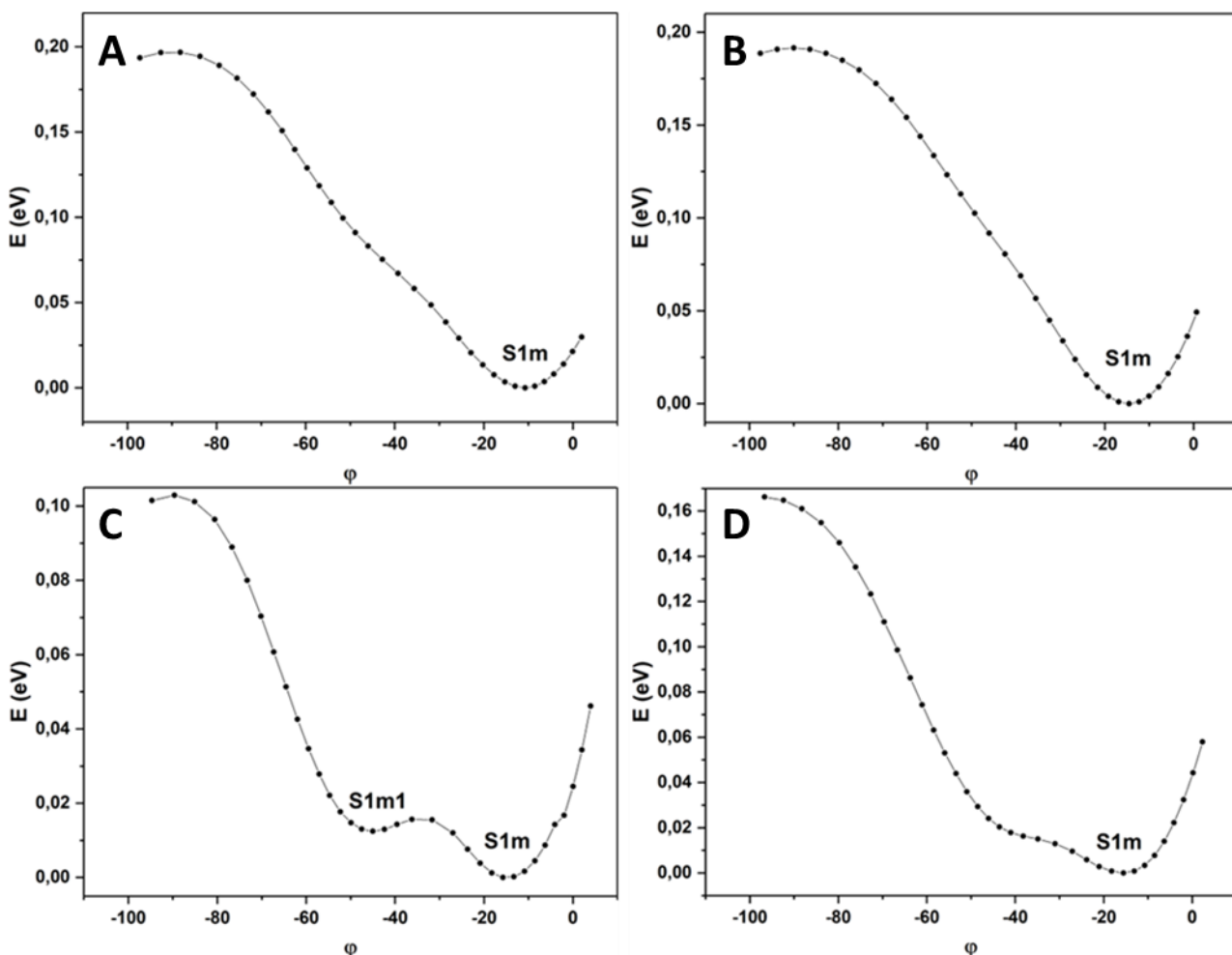
Molekulinių rotorių jautrumo klampai mechanizmas yra glaudžiai susijęs su pirmos sužadintos būsenos energijos paviršiumi. Tyrimais buvo parodyta, kad apribojant *mezo* fenilo grupės sukimaši papildomomis metilo grupėmis 1 ir 7 BODIPY fragmento pozicijose, molekulės nedemonstruoja spinduliavimo kvantinės išieigos bei sužadintos būsenos gyvavimo trukmės priklausomybės nuo aplinkos klamos [60]. Todėl dvisienis kampas  $\varphi$  yra svarbi koordinatė tiriant sužadintos būsenos relaksacinius virsmus ir jautrumo klampai mechanizmą. Kad molekulinis rotorius pasižymėtų jautrumu klampai, sužadintos būsenos potencinio paviršiaus pjūvis turi turėti bent du minimumus, kurie yra atskirti nedideliu aktyvacijos energijos barjeru. Pirmame iš šių minimumų molekulė paprastai yra mažai deformuota lyginant su pagrindinės būsenos struktūra, todėl relaksuoja spinduliniu keliu. Antrajame minimume molekulė yra labiau deformuota lyginant su pagrindinės būsenos struktūra, iš šio minimumo vyksta nespindulinė relaksacija [6]. Klasikinis ir plačiai išnagrinėtas atvejis, kai rotoriaus grupė yra fenilo grupė (8PhBDP). 8PhBDP molekulė turi dvi sužadintos būsenos minimumus atitinkančias struktūras S1m ir S1r (5 pav. D ir E). Iš S1m energijos minimumo vyksta spindulinė relaksacija. S1m energijos minimumą atitinkanti struktūra (5 pav. C) yra mažai pakitusi lyginant su pagrindinės būsenos struktūra (5 pav. D). S1m energijos minimumas yra atskirtas nedideliu aktyvacijos energijos barjeru nuo S1r minimumo. S1r minimumas yra artimas kūginei sankirtai, todėl iš šio minimumo vyksta nespindulinė relaksacija [61].

Buvo atliktas neapribotas (*angl.* relaxed) pagrindinės (S0) ir sužadintos (S1) būsenų energijos priklausomybės nuo dvisienio kampo  $\varphi(22-21-10-18)$  skenavimas (8 pav.). Šio tipo skenavimas fiksuoja atomų koordinatas, kurios susijusios su dvisieniu kampu, o kitos koordinatės leidžiamos laisvai kisti. Ties kiekviena dvisienio kampo reikšme yra optimizuojamos laisvai kintančios koordinatės ir surandama žemiausios energijos struktūra. 8 pav. yra pastebimi du pagrindinės būsenos kreivės maksimumai ties  $0^\circ$  ir  $-90^\circ$  kampais. Energijos maksimumas ties  $0^\circ$  kampu atsiranda dėl sterinės sąveikos tarp 23-17 vandenilio atomų. Energijos barjero, kurio maksimumas ties  $0^\circ$ , dydis



yra 0,14 eV. Ties  $-90^\circ$  sterinės sąveikos energija tarp vinilo grupės ir BODIPY plokštumos yra mažiausia. Tad barjeras, kurio maksimumas yra ties  $-90^\circ$ , yra susijęs su konjugacijos tarp pakaito ir BODIPY fragmento nutrūkimu. Šio barjero dydis yra lygus 0,12 eV. Vidutinė terminė energija kambario temperatūroje lygi 0,025 eV, ji yra nepakankama daugumai molekulių peršokti energetinius barjerus ties  $-90^\circ$  ir  $0^\circ$  kampais. Pusiausvyra tarp konjugacijos ir sterinės sąveikos lemia žemiausios energijos struktūrą, atitinkančią  $-36,61^\circ$  dvisienį kampą tarp vinilo grupės ir BODIPY fragmento plokštumos ( $\varphi$ ). BODIPY fragmento taškinės simetrijos grupė –  $C_{2v}$ . Todėl yra galimos dar 3 minimalios energijos struktūros, atitinkančios  $36,61^\circ$ ,  $143,39^\circ$ ,  $-143,39^\circ$  dvisienius  $\varphi$  kampus.

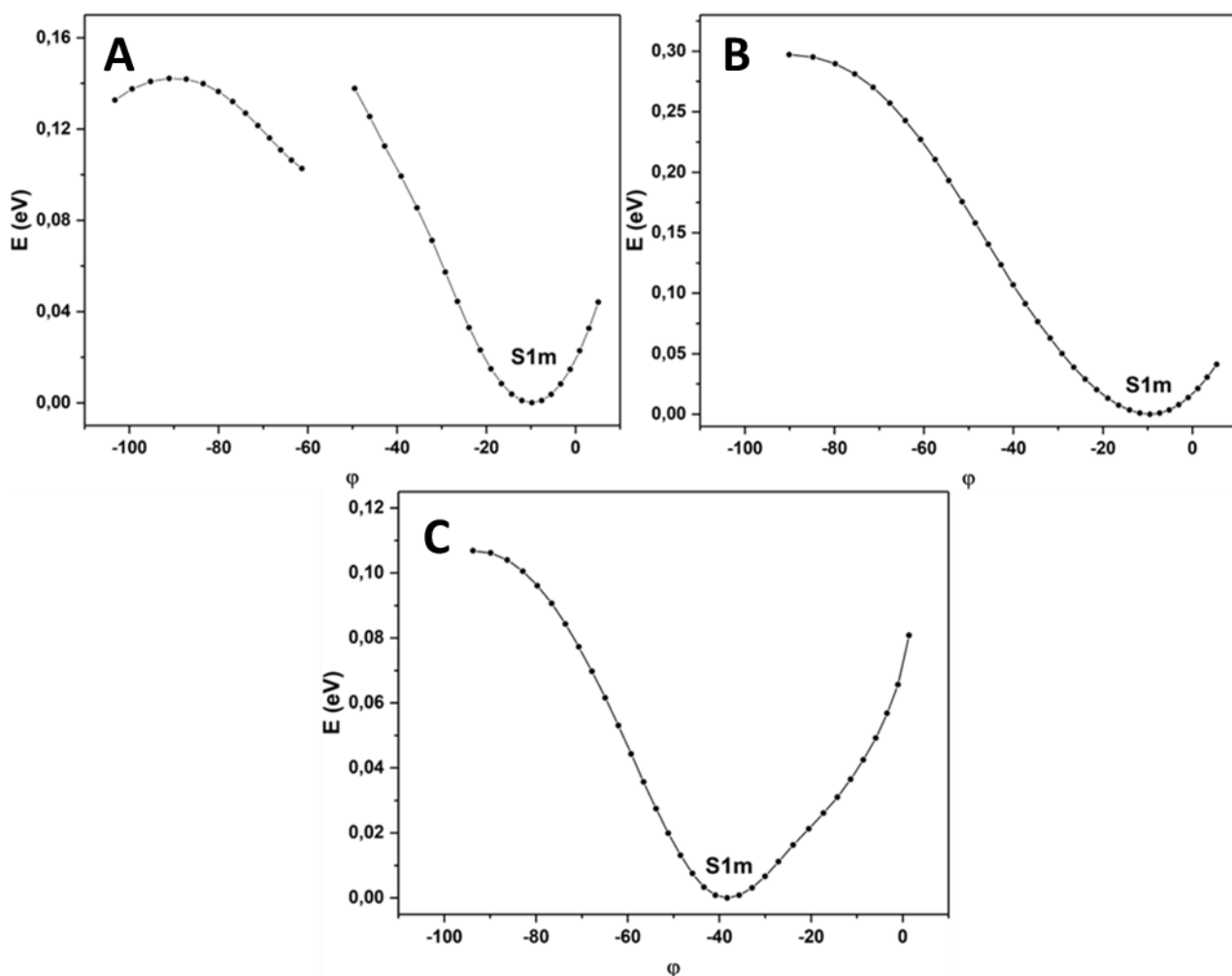
Sužadintos būsenos kreivė turi tik vieną globalųjį energijos minimumą (S1m) ties  $-8,64^\circ$  dvisieniu kampu. Šį energetinį minimumą atitinkanti struktūra pavaizduota 5 paveiksle B. Osciliatoriaus stiprio sumažėjimas pereinant nuo Frank-Condon (S0) struktūros prie S1m struktūros ir pagrindinės būsenos energijos išaugimas leidžia manyti, kad S1m struktūra yra artima kūginei sankirtai [62]. Taip pat sužadintos būsenos molekulinės dinamikos skaičiavimais buvo parodyta, kad šios molekulės emisijos kvantinis našumas yra artimas nuliui [63]. Iš potencialio paviršiaus pjūvio formos galima daryti išvadą, kad 8VBBDP molekulė nėra tinkama aplinkos klamos matavimui.



**9 pav.** Sužadintos būsenos energijos skenavimas pagal dvisienį kampą  $\varphi$ : A – TMe8VBDP, B – DPhTMe8VBDP1, C – DPhTMe8VBDP2, D – DPhTMe8VBDP3.

9 pav. pavaizduotas TMe8VBDP, DPhTMe8VBDP1, DPhTMe8VBDP2, DPhTMe8VBDP3 molekulių sužadintos būsenos energijos skenavimas pagal dvisienį kampą  $\varphi$ . Visos nagrinėjamos molekulės turi aiškiai išreikštą globalųjį energijos minimumą (S1m). Šį minimumą atitinkančios

dvisienio kampo vertės yra surašytos 4 lentelėje. 9 pav. A, B, C ir D paveiksluose yra matoma papildoma stabilizacija nuo  $-30^\circ$  iki  $-60^\circ$  srityje lyginant su 8VBDP molekulės skenavimo kreive. DPhTMe8VBDP2 molekulei yra stebimas dar vienas energijos minimumas (9 pav., C, S1m1) ties  $-44,98^\circ$  laipsniais. Lyginant A, B, C ir D skenavimo kreives išryškėja tendencija, kad papildomos fenilo grupės ir jų tarpusavio orientacija nulemia stabilizacijos dydį. Energijos barjero dydis DPhTMe8VBDP2 molekulei pereinant iš S1m1 struktūros į S1m yra tik 3 meV, todėl vien reorganizacijos energijos pakanka peršokti šį energijos barjerą. Dėl tokio žemo energijos barjero S1m1 energijos minimumas neturi reikšmingos įtakos sužadintos būsenos relaksacijai. TMe8VBDP, DPhTMe8VBDP1, DPhTMe8VBDP2 ir DPhTMe8VBDP3 molekulių sužadintos būsenos energijos paviršiaus pjūviai yra labai panašūs į 8VBDP molekulės bei S1m minimumo padėtys visoms molekulėms yra panašios, todėl šių molekulių sužadintos būsenos relaksacija yra panaši į 8VBDP molekulės.



**10 pav.** Molekulių sužadintos būsenos energijos skenavimas pagal dvisienį kampą  $\phi$ : A – 1Me8VBDP, B – 2Me8VBDP, C – pentadienilBDP.

2Me8VBDP molekulės sužadintos būsenos energijos priklausomybė nuo dvisienio kampo (10 pav., B) sutampa 8VBDP molekulės, nes metilo grupė yra pakankamai nutolusi nuo BODIPY plokštumos ir steriškai nesąveikauja. 1Me8VBDP molekulės skenavimo kreivėje yra matomas lūžis, kuris atsiranda dėl BODIPY plokštumos susilenkimo, kai metilo grupė pereina į kitą BODIPY plokštumos pusę. 1Me8VBDP ir 2Me8VBDP molekulių skenavimo paviršiai turi vieną globalųjį minimumą, šio minimumo pozicijos beveik sutampa abiem molekulėms (4 lentelė). PentadienilBDP

molekulės sužadintos būsenos potencinio paviršiaus pjūvis turi vieną globalųjį minimumą ties  $-38,30^\circ$  kampu ( $\varphi$ ).

Visi nagrinėjamų molekulių pagrindinės būsenos (S0) ir sužadintos būsenos minimumus (S1m) atitinkantys dvisieniai kampai  $\varphi$  ir kampai  $\theta$  yra surašyti 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Pagrindinės (S0) ir sužadintos būsenos minimumus (S1m) atitinkantys struktūriniai kampai

Kampas	8VBDP		1Me8VBDP		2Me8VBDP		
	S0	S1m	S0	S1m	S0	S1m	
$\varphi$	-36,61	-9,90	-66,26	-9,78	-34,36	-9,50	
$\theta$	167,11	147,95	171,27	138,61	166,34	146,99	
Kampas	DPhTMe8VBDP1		DPhTMe8VBDP2		DPhTMe8VBDP3		
	S0	S1m	S0	S1m	S0	S1m	
$\varphi$	-59,15	-14,52	-61,21	-14,85	-56,25	-15,54	
$\theta$	174,74	149,41	178,35	146,57	176,29	148,89	
Kampas	8PhBDP			pentadienilBDP		TMe8VBDP	
	S0	S1m	S1r	S0	S1m	S0	S1m
$\varphi$	-52,94	-46,34	0,01	-50,23	-38,30	-59,03	-10,71
$\theta$	175,39	165,90	132,51	170,23	157,55	176,16	143,83

1Me8VBDP molekulėje metilo grupė, kuri sujungta su vinilo grupe, tiesiogiai sąveikauja su BODIPY fragmentu, tai lemia didelį skirtumą kampo  $\varphi$  tarp 8VBDP ir 1Me8VBDP molekulių pagrindinėje būsenoje (S0). Sužadintoje būsenoje (S1m) 1Me8VBDP molekulės  $\varphi$  ir  $\theta$  kampai yra panašūs į 8VBDP, todėl galima daryti išvadą, kad metilo grupė steriškai mažiau sąveikauja su BODIPY fragmentu.

TMe8VBDP molekulėje yra prijungtos keturios metilo grupės prie 1, 3, 5, 7 BODIPY fragmento pozicijų. Papildomos sterinės sąveikos dėl prijungtų metilo grupių lemia didelius kampo  $\varphi$  skirtumus pagrindinėje būsenoje (S0) lyginant su 8VBDP molekule, tačiau ties sužadintos būsenos energijos minimumu šis skirtumas yra mažas, todėl šios molekulės relaksacija sužadintoje būsenoje mažai skiriasi nuo 8VBDP. Tai patvirtina publikacija, kurioje yra eksperimentiškai parodyta, kad šios molekulės kvantinis našumas tirpalo fazėje yra artimas nuliui normaliomis sąlygomis. Papildomi tyrimai parodė, kad TMe8VBDP molekulės kvantinis našumas išauga žemoje temperatūroje (77 K), kietoje tirpalo fazėje. Kvantinio našumo išaugimas žemoje temperatūroje parodo, kad šios molekulės nespindulinė relaksacija yra susijusi su struktūriniais pokyčiais sužadintoje būsenoje [64].

DPhTMe8VBDP1, DPhTMe8VBDP2 ir DPhTMe8VBDP3 molekulių kampai  $\theta$  ir  $\varphi$  ir jų pokyčio tendencijos labai panašios į TMe8VBDP. Todėl dvi papildomos fenilo grupės neprideda reikšmingų erdvių sąveikų.

Globaliojo minimumo pozicija (S1m) pentadienilBDP molekulei yra ties  $-38,30^\circ$  kampu ( $\varphi$ ), šis kampas pastebimai skiriasi nuo atitinkamo kampo 1Me8VBDP molekulei (4 lentelė). Šis kampas yra panašesnis į 8PhBDP molekulės, kuris yra lygus  $-46,34^\circ$ .

#### 2.2.5 Dalinės krūvio pernašos tyrimas

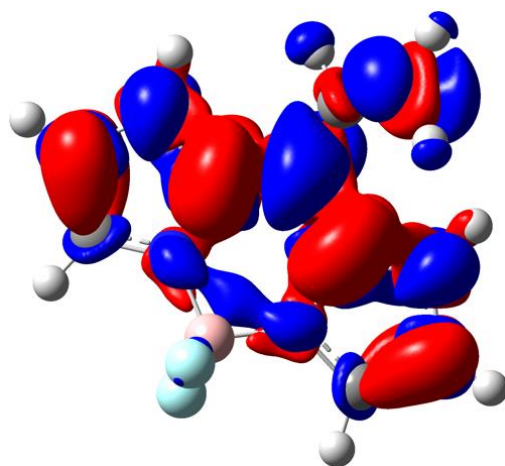
BODIPY fragmento lenkimaši ir dvisienio kampo pokyčius po sužadavimo galima paaiškinti per dalinę krūvio pernašą bei HOMO ir LUMO orbitalių formą. Dalinės krūvio pernašos efektą

kokybiškai galima įvertinti lyginant pagrindinės būsenos ir sužadintos būsenos struktūrų ryšių ilgius, nes ryšio ilgio pokyčiai yra susiję su elektroninio krūvio persiskirstymu molekulėje po sužadinimo. 5 lentelėje surašyti šių molekulių struktūrų ryšių ilgiai, keičiantis elektroninei būsenai.

**5 lentelė.** Nagrinėjamų molekulių ryšių ilgiai (Å) skirtingose būsenose

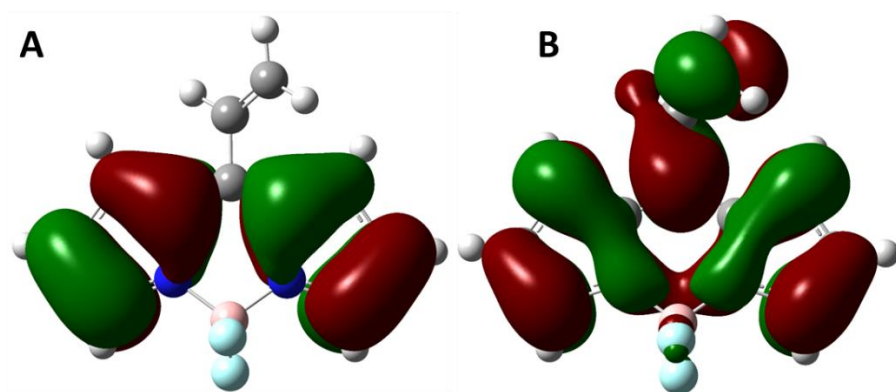
Junginys	Atomų pora	2-1	5-3	9-2	10-9	11-1	14-12	18-10	18-11	21-10	22-21
8VBDP	S0	1,556	1,410	1,386	1,407	1,557	1,410	1,407	1,388	1,469	1,338
	S1m	1,550	1,420	1,401	1,427	1,552	1,421	1,444	1,401	1,435	1,352
2Me8VBDP	S0	1,556	1,409	1,386	1,410	1,555	1,409	1,410	1,387	1,462	1,343
	S1m	1,549	1,418	1,400	1,430	1,552	1,421	1,446	1,400	1,432	1,356
1Me8VBDP	S0	1,559	1,412	1,389	1,400	1,557	1,411	1,404	1,388	1,488	1,337
	S1m	1,553	1,417	1,404	1,432	1,552	1,420	1,456	1,397	1,441	1,359
PentadienilBDP	S0	1,556	1,410	1,389	1,407	1,555	1,410	1,407	1,388	1,484	1,352
	S1m	1,546	1,419	1,408	1,429	1,544	1,421	1,433	1,403	1,468	1,358
8PhBDP	S0	1,557	1,411	1,388	1,404	1,558	1,410	1,404	1,388	1,479	1,403
	S1m	1,546	1,421	1,404	1,425	1,549	1,421	1,424	1,407	1,469	1,407
TMe8VBDP	S0	1,546	1,410	1,392	1,405	1,549	1,411	1,404	1,396	1,480	1,334
	S1m	1,558	1,418	1,398	1,415	1,557	1,412	1,464	1,377	1,430	1,357
DPhTMe8VBDP1	S0	1,547	1,419	1,391	1,406	1,550	1,421	1,405	1,394	1,480	1,334
	S1m	1,551	1,430	1,401	1,425	1,552	1,432	1,447	1,397	1,438	1,353
DPhTMe8VBDP2	S0	1,547	1,420	1,391	1,406	1,550	1,420	1,405	1,395	1,481	1,333
	S1m	1,556	1,428	1,400	1,422	1,554	1,428	1,454	1,389	1,435	1,354
DPhTMe8VBDP3	S0	1,548	1,419	1,391	1,406	1,551	1,420	1,406	1,395	1,479	1,334
	S1m	1,552	1,428	1,401	1,424	1,552	1,432	1,449	1,395	1,438	1,353
BODIPY plokštuma											<i>mezo</i> pakaitas

5 lentelėje matyti, kad keičiantis elektroninei būsenai iš S0 į S1m pakinta ryšių ilgiai, susiję su BODIPY plokštuma. Laukelis su mažesniu ryšio ilgiu, tam tikrai molekulei, yra nuspalvintas šviesiai mėlyna spalva. Laukelis su didesniu ryšio ilgiu yra nuspalvintas šviesiai ruda spalva. Ryšių ilgiai tarp 5-3, 9-2, 10-9, 14-12, 18-10, 22-21 atomų padidėja visoms nagrinėjamosioms molekulėms. Ryšio ilgis tarp 21-10 atomų sumažėja visoms molekulėms pereinant iš būsenos S0 į S1m. Ryšis tarp 21-10 atomų atitinka ryšį tarp sukimo grupės ir BODIPY fragmento. Ryšio ilgio sumažėjimas reiškia, kad ties ryšiu padidėja elektroninis tankis. Ryšiai, ties kuriais sumažėja elektroninis tankis – padidėja.



**11 pav.** 8VBDP molekulės elektroninio tankio skirtumo tarp pagrindinės (S0) ir pirmos sužadintos būsenos (S1) izopaviršius. Raudonos sritys žymi elektroninio tankio sumažėjimą, mėlynos – padidėjimą. Paviršius atitinka 0,0007 a.v. elektroninį tankį.

Šiuos pokyčius atspindi elektroninio tankio skirtumo izopaviršius. 11 pav. paveiksle yra matoma nedidelė krūvio pernaša nuo pirolo žiedų vinilo grupės link. Ryšiai, kurių ilgis padidėja po sužadinimo, sutampa su elektroninio tankio sumažėjimo sritimis. Ryšis tarp 21-10 atomų sutampa su elektroninio tankio padidėjimo sritimi. Skirtingi pakaitai neturi didelės įtakos elektroninio tankio skirtumo izopaviršiaus ant BODIPY fragmento formai bei HOMO ir LUMO orbitalių formai. Tai patvirtina ir stebimos bendros ryšio ilgio pokyčio tendencijos visoms molekulėms. Pirmoji sužadinta būsena yra beveik pilnai aprašoma elektroniniu šuoliu iš HOMO į LUMO orbitalę. Konfigūracijų sąveikos sklaidinio koeficiento indėlis į pirmąją sužadintą būseną yra lygus 98 %. Todėl HOMO ir LUMO orbitalių forma taip pat atspindi krūvio pasiskirstymą po sužadinimo.



**12 pav.** 8VBDP molekulės HOMO ir LUMO orbitalių formos: A – HOMO, B – LUMO. Orbitalių koeficientas yra lygus 0,02.

12 pav. matyti, HOMO-LUMO orbitalės turi nodalinę plokštumą, kuri kerta molekulės atomus. Todėl šuolį tarp HOMO ir LUMO orbitalių galima priskirti  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektroninio sužadinimo tipui. Vinilo grupės p orbitalė persikloja su BODIPY fragmento p orbitale, kuri lokalizuota ties 10 atomu. Šis persiklojimas padidina krūvio tankį ant ryšio tarp 21-10 atomų. Kuo mažesnis vinilo grupės sudaromas dvisienis kampas su BODIPY plokštuma, tuo persiklojimas tarp orbitalių yra geresnis. Dėl šio p orbitalių persiklojimo mažėja LUMO orbitalės energija, mažėjant absoliučiai dvisienio kampo  $\phi$  vertei. Sumažėjęs elektroninis tankis ant 10-8 ir 10-18 ryšių leidžia BODIPY fragmentui lenktis, kai sužadinta molekulė relaksuoja sužadintos būsenos energijos minimumo kryptimi.

BODIPY fragmento lenkimasis sumažina sterinę sąveiką tarp BODIPY fragmento ir *mezo* pakaito, todėl papildomos metilo grupės ant BODIPY fragmento ir *mezo* grupės neturi didelės įtakos dvisieniui kampui  $\phi$  lyginant su 8VBDP molekule.

## 2.2.6 Vertikalios sužadavimo ir spinduliavimo šuolių energijos vertės

Dėl Frank-Condon principo elektroninius šuolius galima traktuoti kaip vertikalios. Po vertikalios elektroninio sužadavimo iš  $S_0$  energetinio minimumo šios molekulės atsiduria ant sužadintos būsenos ( $S_1$ ) potencinio paviršiaus, neoptimalios struktūros padėtyje. Neoptimalios struktūros molekulė relaksuoja artimiausio sužadintos būsenos energijos minimumo ( $S_1m$ ) kryptimi. Iš  $S_1m$  minimumo vyksta spindulinio arba nespindulinio tipo relaksacija. Apskaičiuotos sugerties bei emisijos elektroninių šuolių ir atitinkamos eksperimentinės literatūroje rastos vertės yra surašytos 6 lentelėje.

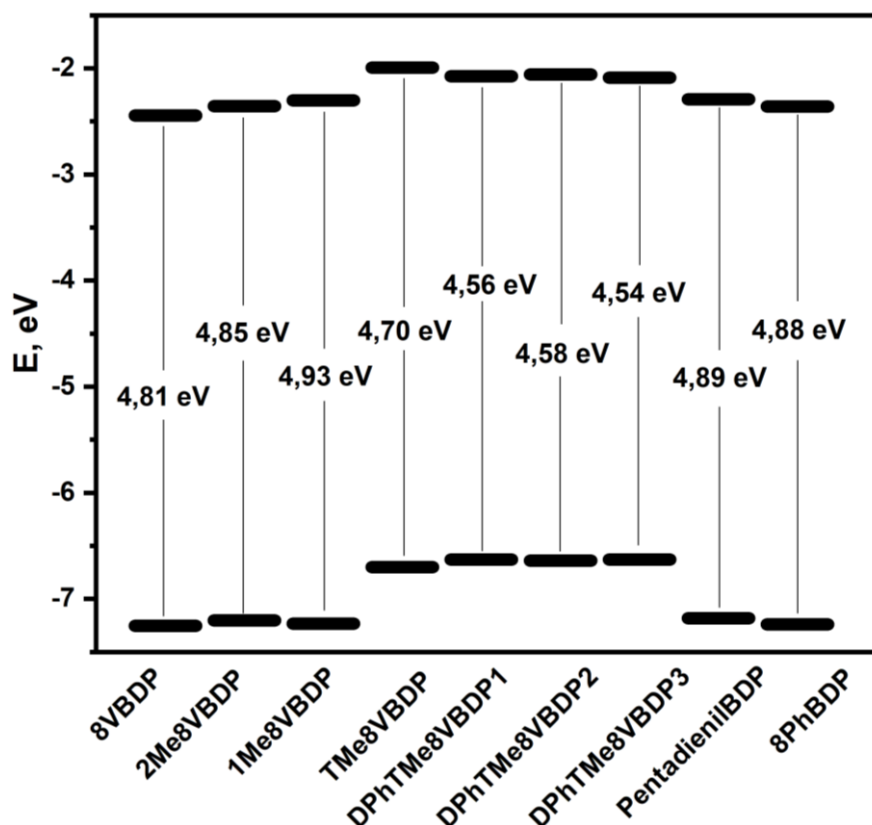
**6 lentelė.** Elektroninių šuolių energijos ir osciliatorių stipriai

	$\Delta E_{abs}$ ; eV	$\lambda_{abs}$ ; nm	$f_{abs}$	$\Delta E_{em}$ ; eV	$\lambda_{em}$ ; nm	$f_{em}$	$\phi$	Šaltinis
8VBDP	2,85 (-)	435 (-)	0,55	2,41 (-)	514 (-)	0,38	-	-
2Me8VBDP	2,87 (2,44 <sup>a</sup> )	432 (507 <sup>a</sup> )	0,54	2,45 (2,24 <sup>a</sup> )	507 (554 <sup>a</sup> )	0,37	0,05 <sup>a</sup>	[65]
1Me8VBDP	2,92 (-)	424 (-)	0,58	2,15 (-)	576 (-)	0,28	-	-
TMe8VBDP	2,77 (2,48 <sup>b</sup> )	448 (499 <sup>b</sup> )	0,65	1,92 (2,35 <sup>c</sup> )	646 (526 <sup>c</sup> )	0,29	0,61 <sup>c</sup>	[64]
DPhTMe8VBDP1	2,63 (-)	472 (-)	0,94	2,00 (-)	620 (-)	0,60	-	-
DPhTMe8VBDP2	2,65 (-)	468 (-)	0,93	1,95 (-)	635 (-)	0,49	-	-
DPhTMe8VBDP3	2,62 (-)	473 (-)	0,94	2,02 (-)	613 (-)	0,57	-	-
pentadienilBDP	2,90 (-)	427 (-)	0,55	2,71 (-)	457 (-)	0,46	-	-
8PhBDP	2,91 (2,46 <sup>d</sup> )	426 (503 <sup>d</sup> )	0,57	2,77 (2,38 <sup>d</sup> )	448 (522 <sup>d</sup> )	0,51	0,06 <sup>d</sup>	[61]

a – išmatuota tetrahidrofurano tirpale, b – išmatuota acetonitrilo tirpale, c – išmatuota 2-metil- tetrahidrofurano tirpale 77 K temperatūroje, d – išmatuota tolueno tirpale. Žymėjimai:  $\Delta E_{abs}$  ( $\Delta E_{em}$ ) – vertikalios absorbcijos (emisijos) šuolio energijos,  $\lambda_{abs}$  ( $\lambda_{em}$ ) – vertikalios absorbcijos (emisijos) šuolių atitinkantis bangos ilgis,  $f_{abs}$  ( $f_{em}$ ) – vertikalios absorbcijos (emisijos) šuolio oscilatoriaus stipris,  $\phi$  – eksperimentiškai pamatuotas emisijos kvantinis našumas. Skliaustuose nurodytos eksperimentinės literatūroje rastos vertės. Vertikalios absorbcijos ir emisijos šuolių vertės apskaičiuotos M06-2X/cc-pVDZ metodu naudojant tolueno tirpiklio parametrus.

Daugumai šiame darbe nagrinėjamų molekulių eksperimentinių sugerties ir emisijos šuolių nėra. Tik trims molekulėms eksperimentiniai duomenys yra žinomi. Apskaičiuotos absorbcijos ir emisijos šuolių energijos dažnai skiriasi nuo eksperimentinių per daugiau nei 0,3 eV. Žinoma, apskaičiuotos šuolių energijos vertės yra gautos naudojant tolueno tirpiklio parametrus, o eksperimentinės vertės yra išmatuotos naudojant kitus tirpiklius, išskyrus 8PhBDP. Dažnu atveju naudojamas tirpiklis turi mažą įtaką absorbcijos ir emisijos smailės padėčiai. Toks didelis apskaičiuotų ir eksperimentinių verčių skirtumas BODIPY klasės molekulėms yra gerai žinomas ir aprašytas [66]. Nors ir toks skirtumas daro TD-DFT metodą netinkamu BODIPY klasės molekulių elektroninių šuolių energijoms nustatyti, tačiau šiuo metodu galima nusakyti bendras šių šuolių pokyčio tendencijas keičiantis pakaitams. Skaičiavimo rezultatai tiesiškai koreliuoja su eksperimentinėmis sužadavimo arba emisijos vertėmis, todėl galima atlikti empirines korekcijas apskaičiuotiems rezultatams [67]. Kitas būdas – gauti tikslesnes sužadavimo ir emisijos šuolių vertes skaičiavimus atliekant su *ab initio* multikonfigūraciniais suderintinio lauko metodais (MCSCF) arba

konfigūracijų sąveikos metodais (CI). Taip pat skaičiavimo paklaidą galima sumažinti naudojant tam tikslui sukurtą hibridinę skaičiavimo schemą [68].



13 pav. HOMO ir LUMO orbitalių energijos lygmenys.

6 lentelėje yra matyti, kad 8VBDP, 2Me8VBDP, 1Me8VBDP eilėje nežymiai didėja apskaičiuota sužadavimo energija. Ši tendencija yra stebima dėl nuoseklaus LUMO orbitalės energijos didėjimo (13 pav.). TMe8VBDP molekulėje keturios metilo grupės pastebimai padidina HOMO ir LUMO orbitalių energiją lyginant su 8VBDP. Tačiau LUMO orbitalės energijos pokytis yra šiek tiek mažesnis, todėl TMe8VBDP molekulei apskaičiuota vertikalioji sužadavimo energija yra mažesnė nei 8VBDP molekulės.

Papildomos dvi fenilo grupės DPhTMe8VBDP molekulės rotamerams šiek tiek sumažina LUMO ir padidina HOMO orbitales energiją lyginant su TMe8VBDP, todėl DPhTMe8VBDP rotamerų vertikalios sužadavimo energijos yra mažesnės nei TMe8VBDP molekulės. Nedideli sužadavimo energijos skirtumai tarp DPhTMe8VBDP1, DPhTMe8VBDP2 ir DPhTMe8VBDP3 molekulių yra nulemti dėl fenilo grupių orientacijos. Angliavandenilio pakaito tipas BODIPY fragmento 8 arba *mezo* padėtyje turi mažai įtakos HOMO ir LUMO orbitalių energijai, todėl 8VBDP, 2Me8VBDP, 1Me8VBDP, pentadienilBDP ir 8PhBDP molekulių apskaičiuotos vertikalios sužadavimo energijos nedaug skiriasi.

## IŠVADOS

1. Funkcijų bazės dydžio didinimas mažina pagrindinės ir sužadintos būsenų energijas, todėl energijos skirtumas tarp šių būsenų yra mažiau priklausomas nuo funkcijų bazės dydžio. Lyginant skirtingų funkcionalų parametrus apskaičiuotus pagal naudotą ekstrapoliacijos schemą, nustatyta, kad M06-2X funkcionalas greičiausiai konverguoja į ribinę energijos reikšmę.

2. Angliavandenilio pakaito tipas ir BODIPY fragmento pakeitimas neturi reikšmingos įtakos sužadintos būsenos energijos paviršiaus pjūvio formai. Pagal potencinės energijos paviršiaus formą, šios molekulės, išskyrus 8PhBDP, neturėtų pasižymėti nuo aplinkos klampos priklausomu kvantiniu našumu bei sužadintos būsenos gyvavimo trukme.

3. Papildomos metilo grupės ant vinilo rotoriaus grupės ir ant 1, 3, 5, 7 BODIPY fragmento pozicijų turi mažai įtakos sužadintos būsenos S1m struktūros  $\theta$  ir  $\varphi$  kampams lyginant su 8VBDP molekule.

4. Papildomos keturios metilo grupės 1, 3, 5, 7 BODIPY fragmento pozicijose pakelia HOMO ir LUMO orbitalių energiją lyginant su 8VBDP, todėl reikšmingo apskaičiuoto sužadinimo energijos poslinkio jos nesukelia. Papildomos dvi fenilo grupės ant 2 ir 6 BODIPY fragmento pozicijų pakelia labiau HOMO nei LUMO orbitalės energiją lyginant su 8VBDP, todėl šios grupės yra tinkamos fluoroforo sugerties bangos ilgio batochrominiui poslinkiui sukelti.

## PADĖKA

Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Fizikos fakulteto dalyje.



## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] D.E. Wolf, *Fundamentals of Fluorescence and Fluorescence Microscopy*, in: *Methods in Cell Biology*, Elsevier, 2007: pp. 63–91. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(06\)81005-8](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(06)81005-8).
- [2] B. Hötzer, I.L. Medintz, N. Hildebrandt, *Fluorescence in Nanobiotechnology: Sophisticated Fluorophores for Novel Applications*, *Small*. 8 (2012) 2297–2326. <https://doi.org/10.1002/smll.201200109>.
- [3] A. Loudet, K. Burgess, *BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4891–4932. <https://doi.org/10.1021/cr078381n>.
- [4] M.M. Ogle, A.D. Smith McWilliams, M.J. Ware, S.A. Curley, S.J. Corr, A.A. Martí, *Sensing Temperature in Vitro and in Cells Using a BODIPY Molecular Probe*, *J. Phys. Chem. B.* 123 (2019) 7282–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04384>.
- [5] X. Liu, W. Chi, Q. Qiao, S.V. Kokate, E.P. Cabrera, Z. Xu, X. Liu, Y.T. Chang, *Molecular Mechanism of Viscosity Sensitivity in BODIPY Rotors and Application to Motion-Based Fluorescent Sensors*, *ACS Sens.* 5 (2020) 731–739. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01951>.
- [6] A. Vyšniauskas, M.K. Kuimova, *A twisted tale: measuring viscosity and temperature of microenvironments using molecular rotors*, *International Reviews in Physical Chemistry*. 37 (2018) 259–285. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2018.1510461>.
- [7] N. Boens, B. Verbelen, W. Dehaen, *Postfunctionalization of the BODIPY Core: Synthesis and Spectroscopy: Postfunctionalization of the BODIPY Core*, *Eur. J. Org. Chem.* 2015 (2015) 6577–6595. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500682>.
- [8] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, *Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview*, *Corrosion Science*. 99 (2015) 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>.
- [9] L. Lu, *Can B3LYP be improved by optimization of the proportions of exchange and correlation functionals?*, *International Journal of Quantum Chemistry*. 115 (2015) 502–509. <https://doi.org/10.1002/qua.24876>.
- [10] P. Morgante, R. Peverati, *The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations*, *Int J Quantum Chem.* 120 (2020). <https://doi.org/10.1002/qua.26332>.
- [11] D.R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [12] M. Born, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [13] K. Funabashi, J.L. Magee, *Central-Field Approximation for the Electronic Wave Functions of Simple Molecules*, *The Journal of Chemical Physics*. 26 (1957) 407–411. <https://doi.org/10.1063/1.1743310>.
- [14] J.C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [15] I.M. Høyvik, P. Jørgensen, *Localized orbitals from basis sets augmented with diffuse functions*, *The Journal of Chemical Physics*. 138 (2013) 204104. <https://doi.org/10.1063/1.4803456>.
- [16] C.C.J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [18] C.A. Ullrich, W. Kohn, *Kohn-Sham Theory for Ground-State Ensembles*, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 093001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.093001>.
- [19] C.W. Bauschlicher, *A comparison of the accuracy of different functionals*, *Chemical Physics Letters*. 246 (1995) 40–44. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01089-R](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01089-R).

- [20] H. Cox, A.L. Baskerville, The Series Solution Method in Quantum Chemistry for Three-Particle Systems, in: *Advances in Quantum Chemistry*, Elsevier, 2018: pp. 201–240. <https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2018.02.003>.
- [21] S. Hirata, H. Torii, M. Tasumi, Density-functional crystal orbital study on the structures and energetics of polyacetylene isomers, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 11994–12001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11994>.
- [22] M. Drissi, A. Chouaih, Y. Megrouss, F. Hamzaoui, Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound, *Journal of Crystallography.* 2013 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/326457>.
- [23] D. Peng, P.N.H. Nakashima, Measuring Density Functional Parameters from Electron Diffraction Patterns, *Phys. Rev. Lett.* 126 (2021) 176402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.176402>.
- [24] B. Paizs, S. Suhai, Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory, *J. Comput. Chem.* 19 (1998) 575–584. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19980430\)19:6<575::AID-JCC1>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19980430)19:6<575::AID-JCC1>3.0.CO;2-O).
- [25] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, P. Subramani, B.D. Joshua, Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 67 (2007) 628–635. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.08.020>.
- [26] J.W. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, K. Hirao, Long-range corrected density functional calculations of chemical reactions: Redetermination of parameter, *The Journal of Chemical Physics.* 126 (2007) 154105. <https://doi.org/10.1063/1.2721532>.
- [27] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, A. Savin, Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals, *Chemical Physics Letters.* 275 (1997) 151–160. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00758-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00758-6).
- [28] J.D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *The Journal of Chemical Physics.* 128 (2008) 084106. <https://doi.org/10.1063/1.2834918>.
- [29] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [30] M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross, Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1212–1215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1212>.
- [31] M.E. Casida, Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules, in: *Recent Advances in Computational Chemistry*, WORLD SCIENTIFIC, 1995: pp. 155–192. [https://doi.org/10.1142/9789812830586\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789812830586_0005).
- [32] S. Botti, A. Schindlmayr, R.D. Sole, L. Reining, Time-dependent density-functional theory for extended systems, *Rep. Prog. Phys.* 70 (2007) 357–407. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/70/3/R02>.
- [33] N.T. Maitra, Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory, *The Journal of Chemical Physics.* 144 (2016) 220901. <https://doi.org/10.1063/1.4953039>.
- [34] A. Banerjee, M.K. Harbola, Assessment of adiabatic local-density approximation for nonlinear optical properties, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics.* 5 (1999) 201–206. <https://doi.org/10.1007/s100530050245>.
- [35] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *The Journal of Chemical Physics.* 120 (2004) 8425–8433. <https://doi.org/10.1063/1.1688752>.
- [36] C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, Full CI benchmark calculations on N<sub>2</sub>, NO, and O<sub>2</sub>: A comparison of methods for describing multiple bonds, *The Journal of Chemical Physics.* 86 (1987) 5595–5599. <https://doi.org/10.1063/1.452534>.

- [37] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4009–4037. <https://doi.org/10.1021/cr0505627>.
- [38] J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, Toward a systematic molecular orbital theory for excited states, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 135–149. <https://doi.org/10.1021/j100180a030>.
- [39] J.E. Subotnik, Communication: Configuration interaction singles has a large systematic bias against charge-transfer states, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 071104. <https://doi.org/10.1063/1.3627152>.
- [40] R.M. Richard, J.M. Herbert, Time-Dependent Density-Functional Description of the  $^1L_a$  State in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Charge-Transfer Character in Disguise?, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1296–1306. <https://doi.org/10.1021/ct100607w>.
- [41] A. Dreuw, J.L. Weisman, M. Head-Gordon, Long-range charge-transfer excited states in time-dependent density functional theory require non-local exchange, *The Journal of Chemical Physics.* 119 (2003) 2943–2946. <https://doi.org/10.1063/1.1590951>.
- [42] N.T. Maitra, Charge transfer in time-dependent density functional theory, *J. Phys.: Condens. Matter.* 29 (2017) 423001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa836e>.
- [43] L. Lu, H. Hu, H. Hou, B. Wang, An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity, *Computational and Theoretical Chemistry.* 1015 (2013) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.04.009>.
- [44] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set, *The Journal of Chemical Physics.* 112 (2000) 7374–7383. <https://doi.org/10.1063/1.481336>.
- [45] E.I. Izgorodina, M.L. Coote, L. Radom, Trends in R–X Bond Dissociation Energies (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu; X = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH, F): A Surprising Shortcoming of Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 7558–7566. <https://doi.org/10.1021/jp052021r>.
- [46] I.Y. Zhang, J. Wu, X. Xu, Extending the reliability and applicability of B3LYP, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3057–3070. <https://doi.org/10.1039/C000677G>.
- [47] J. Paier, M. Marsman, G. Kresse, Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 024103. <https://doi.org/10.1063/1.2747249>.
- [48] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters.* 393 (2004) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [49] S.E. Wheeler, K.N. Houk, Integration Grid Errors for Meta-GGA-Predicted Reaction Energies: Origin of Grid Errors for the M06 Suite of Functionals, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 395–404. <https://doi.org/10.1021/ct900639j>.
- [50] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor Chem Account.* 120 (2008) 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- [51] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
- [52] D. Rappoport, N.R.M. Crawford, F. Furche, K. Burke, Approximate Density Functionals: Which Should I Choose?, in: R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, R.A. Scott (Eds.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009: p. ia615. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia615>.
- [53] L. Goerigk, S. Grimme, A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 6670. <https://doi.org/10.1039/c0cp02984j>.

- [54] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals, *Molecular Physics*. 115 (2017) 2315–2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>.
- [55] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [56] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.
- [57] GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [58] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, J. Olsen, Basis-set convergence of the energy in molecular Hartree–Fock calculations, *Chemical Physics Letters*. 302 (1999) 437–446. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00179-7).
- [59] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, *J Comput Chem*. 24 (2003) 669–681. <https://doi.org/10.1002/jcc.10189>.
- [60] T.T. Vu, R. Méallet-Renault, G. Clavier, B.A. Trofimov, M.K. Kuimova, Tuning BODIPY molecular rotors into the red: sensitivity to viscosity vs. temperature, *J. Mater. Chem. C*. 4 (2016) 2828–2833. <https://doi.org/10.1039/C5TC02954F>.
- [61] S. Toliautas, J. Dodonova, A. Žvirblis, I. Čiplys, A. Polita, A. Devižis, S. Tumkevičius, J. Šulskus, A. Vyšniauskas, Enhancing the Viscosity-Sensitive Range of a BODIPY Molecular Rotor by Two Orders of Magnitude, *Chem. Eur. J*. 25 (2019) 10342–10349. <https://doi.org/10.1002/chem.201901315>.
- [62] I. Schapiro, F. Melaccio, E.N. Laricheva, M. Olivucci, Using the computer to understand the chemistry of conical intersections, *Photochem. Photobiol. Sci*. 10 (2011) 867. <https://doi.org/10.1039/c0pp00290a>.
- [63] A. Prlj, A. Fabrizio, C. Corminboeuf, Rationalizing fluorescence quenching in meso-BODIPY dyes, *Phys. Chem. Chem. Phys*. 18 (2016) 32668–32672. <https://doi.org/10.1039/C6CP06799A>.
- [64] R. Lincoln, L.E. Greene, C. Bain, J.O. Flores-Rizo, D.S. Bohle, G. Cosa, When Push Comes to Shove: Unravelling the Mechanism and Scope of Nonemissive *meso*-Unsaturated BODIPY Dyes, *J. Phys. Chem. B*. 119 (2015) 4758–4765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02080>.

- [65] I.J. Arroyo, R. Hu, B.Z. Tang, F.I. López, E. Peña-Cabrera, 8-Alkenylborondipyrromethene dyes. General synthesis, optical properties, and preliminary study of their reactivity, *Tetrahedron*. 67 (2011) 7244–7250. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.07.067>.
- [66] M.R. Momeni, A. Brown, Why Do TD-DFT Excitation Energies of BODIPY/Aza-BODIPY Families Largely Deviate from Experiment? Answers from Electron Correlated and Multireference Methods, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 2619–2632. <https://doi.org/10.1021/ct500775r>.
- [67] A. Schlachter, A. Fleury, K. Tanner, A. Soldera, B. Habermeyer, R. Guillard, P.D. Harvey, The TDDFT Excitation Energies of the BODIPYs; The DFT and TDDFT Challenge Continues, *Molecules*. 26 (2021) 1780. <https://doi.org/10.3390/molecules26061780>.
- [68] S. Chibani, A.D. Laurent, B. Le Guennic, D. Jacquemin, Improving the Accuracy of Excited-State Simulations of BODIPY and Aza-BODIPY Dyes with a Joint SOS-CIS(D) and TD-DFT Approach, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4574–4582. <https://doi.org/10.1021/ct500655k>.

## SANTRAUKA

### VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

DELIANAS PALINAUSKAS

#### **Angliavandenilio sukimo grupės įtaka BODIPY rotoriaus elektroninėms savybėms**

Šiame darbe buvo nagrinėjamos septynios 4,4-difluoro-4-boro-3a,4a-diazo-s-indaceno (BODIPY) fragmentą turinčios molekulės su skirtingu angliavandenilio pakaitu *mezo* padėtyje. Sukimo grupės įtaka BODIPY rotoriaus savybėms buvo nagrinėjama remiantis tankio funkcionalo teorija (DFT). Buvo atlikta 8-vinil-BODIPY molekulės ribinės funkcijų bazės ekstrapoliacija naudojant M06-2X,  $\omega$ B97X-D, B3LYP ir CAM-B3LYP funkcionalus. Ekstrapoliacijai buvo naudojami Duningo tipo bazinių funkcijų rinkiniai cc-pVLZ (L= D, T, Q). Iš šių skaičiavimų buvo padaryta išvada, kad sužadavimo energijoms skaičiuoti pakanka cc-pVDZ funkcijų bazės. Molekulių pagrindinės būsenos struktūros buvo optimizuotos M06-2X/cc-pVDZ metodu. Optimizuotos struktūros buvo naudojamos sužadavimo energijoms skaičiuoti. Lyginant apskaičiuotas sužadavimo energijas pastebėta, kad molekulės sužadavimo energija mažai priklauso nuo angliavandenilio pakaito tipo ant BODIPY fragmento. Galiausiai buvo atliktas pirmosios sužadintos būsenos energijos priklausomybės nuo dvisienio kampo tarp sukimo grupės ir BODIPY fragmento tyrimas visoms molekulėms. Pagal nagrinėjamų molekulių sužadintos būsenos energijos skenavimo kreivių formą šios molekulės, išskyrus 8-fenil-BODIPY, neturėtų pasižymėti kvantinio našumo ar sužadintos būsenos gyvavimo trukmės priklausomybe nuo aplinkos klamos.

## SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY  
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

DELIANAS PALINAUSKAS

### **Effects of Rotating Hydrocarbon Group on the Electronic Properties of the BODIPY Rotor**

In this work electronic properties of seven 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) derivatives having different rotating hydrocarbon groups were investigated by density functional theory (DFT). [2,3,4]- $\xi$  extrapolation of 8-vinyl-BODIPY (8VBDP) molecule's electronic energy toward basis set limit was carried out using M06-2X, CAM-B3LYP, B3LYP and wB97X-D functionals in Dunning's correlation-consistent basis set. It was found that for calculation of vertical excitation energies it is sufficient to use cc-pVDZ basis set, since vertical excitation energies are not affected by basis set size as much as molecular ground-state electronic energy. Ground-state structures were optimized at M06-2X/cc-pVDZ level of theory. Optimized structures were used as input for calculation of excitation energies at the same level of theory. By comparing different compounds it was found that the type of rotating hydrocarbon group has little effect on vertical excitation energy. Potential energy curve scans along dihedral angle between rotating group and BODIPY fragment coordinate were carried out. Shape of these curves revealed that these molecular rotors should not exhibit viscosity-dependent quantum yield and fluorescence lifetime changes.

## PRIEDAI

### 1. 1 priedas. Optimizuotos molekulių struktūrų koordinatės Dekarto koordinacių sistemoje

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
8VBDP S0 struktūra

B	-2.589583	-0.016729	0.210648
N	-1.680832	1.231023	0.011506
C	-2.084967	2.503916	-0.037449
H	-3.145042	2.744433	-0.073195
C	-0.969721	3.366804	-0.025448
H	-1.004515	4.450569	-0.071237
C	0.157522	2.558145	0.046571
H	1.194766	2.880098	0.068680
C	-0.295622	1.215212	0.064350
C	0.418333	0.002760	0.084774
N	-1.663012	-1.237999	-0.059888
C	-2.060727	-2.491366	-0.293790
H	-3.120128	-2.729722	-0.355137
C	-0.940848	-3.335612	-0.441106
H	-0.970936	-4.398292	-0.659404
C	0.183009	-2.535412	-0.285845
H	1.221893	-2.834518	-0.385104
C	-0.275652	-1.215193	-0.034842
F	-3.055290	-0.052935	1.522690
F	-3.645274	-0.004024	-0.690458
C	1.881449	0.043179	0.203745
C	2.595278	-0.832685	0.920062
H	2.117923	-1.644275	1.471910
H	2.383780	0.883769	-0.279757
H	3.678373	-0.731249	0.997120

DFT/B3LYP/cc-pVDZ  
8VBDP S0 struktūra

B	-2.598078	-0.014917	0.193567
N	-1.687064	1.233572	0.011553
C	-2.089148	2.516115	-0.037933
H	-3.147787	2.763387	-0.078334
C	-0.970925	3.376270	-0.019846
H	-1.002695	4.461849	-0.064498
C	0.158518	2.563387	0.054186
H	1.195398	2.888053	0.079592
C	-0.295175	1.215742	0.067455
C	0.420947	-0.001794	0.092021
N	-1.674391	-1.240683	-0.063107
C	-2.074354	-2.503694	-0.292390
H	-3.133117	-2.745103	-0.357155
C	-0.954494	-3.350155	-0.429775
H	-0.984805	-4.415941	-0.641126



C	0.174552	-2.548872	-0.275367
H	1.211884	-2.855525	-0.369197
C	-0.280069	-1.221464	-0.034194
F	-3.096167	-0.052903	1.503500
F	-3.648041	0.003415	-0.727009
C	1.884383	0.045466	0.217985
C	2.633799	-0.830861	0.905939
H	2.196460	-1.671002	1.448676
H	2.374240	0.906389	-0.244758
H	3.716303	-0.700832	0.969608

DFT/CAM-B3LYP/cc-pVDZ  
8VBDP S0 struktūra

B	-2.586948	-0.016072	0.197259
N	-1.681863	1.227847	0.016518
C	-2.082493	2.502083	-0.032567
H	-3.141229	2.748023	-0.071051
C	-0.969205	3.360464	-0.016751
H	-1.001362	4.445365	-0.060350
C	0.156493	2.550610	0.054822
H	1.193323	2.874442	0.078373
C	-0.295213	1.209985	0.069522
C	0.417218	-0.002055	0.086473
N	-1.668127	-1.236145	-0.064130
C	-2.065986	-2.490013	-0.295232
H	-3.124743	-2.730250	-0.360442
C	-0.950540	-3.334818	-0.433772
H	-0.981204	-4.399595	-0.646457
C	0.174069	-2.537122	-0.278029
H	1.211437	-2.843228	-0.369407
C	-0.279003	-1.216330	-0.035592
F	-3.077939	-0.058004	1.503052
F	-3.636173	0.002886	-0.714840
C	1.880847	0.040457	0.200796
C	2.611436	-0.819379	0.915173
H	2.157028	-1.634809	1.479943
H	2.375579	0.879749	-0.292975
H	3.694775	-0.704191	0.979056

DFT/wB97X-D/cc-pVDZ  
8VBDP S0 struktūra

B	-2.590142	-0.016106	0.188226
N	-1.681645	1.229843	0.012742
C	-2.080553	2.506409	-0.021613
H	-3.138884	2.754325	-0.051545
C	-0.965827	3.363693	-0.002360
H	-0.997168	4.448889	-0.034785
C	0.160218	2.550932	0.057421
H	1.198325	2.871735	0.081187
C	-0.295267	1.211299	0.061377

C	0.416871	-0.001510	0.070802
N	-1.668127	-1.238689	-0.069139
C	-2.063024	-2.496541	-0.289944
H	-3.121048	-2.741424	-0.345964
C	-0.945419	-3.339421	-0.430278
H	-0.974532	-4.405450	-0.636078
C	0.178576	-2.536749	-0.285587
H	1.217499	-2.838768	-0.380023
C	-0.279574	-1.216344	-0.047291
F	-3.088268	-0.059192	1.496401
F	-3.636684	0.004204	-0.734681
C	1.882621	0.034484	0.178857
C	2.600319	-0.809826	0.927160
H	2.130762	-1.598408	1.518990
H	2.386062	0.850457	-0.345558
H	3.685086	-0.707942	0.991078

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
8VBDP S1m struktūra

B	-2.536381	-0.018202	0.512999
N	-1.689593	1.209565	0.089992
C	-2.126862	2.439337	-0.188084
H	-3.192509	2.652903	-0.227035
C	-1.019222	3.307411	-0.376164
H	-1.081290	4.366620	-0.609014
C	0.131186	2.547208	-0.202224
H	1.160667	2.877431	-0.303428
C	-0.288672	1.223587	0.096427
C	0.457621	0.025879	0.309837
N	-1.661696	-1.220318	0.067612
C	-2.079592	-2.415800	-0.349362
H	-3.141514	-2.645839	-0.395829
C	-0.957984	-3.221725	-0.685018
H	-1.002509	-4.245936	-1.044027
C	0.177964	-2.450099	-0.468344
H	1.208934	-2.721876	-0.669511
C	-0.261470	-1.191963	0.019880
F	-2.716069	-0.030677	1.892988
F	-3.749459	-0.029844	-0.159285
C	1.854795	0.072252	0.634537
C	2.629437	-0.975098	0.996221
H	2.231100	-1.984407	1.099364
H	2.304418	1.068083	0.623399
H	3.678878	-0.818593	1.243464

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
2Me8VBDP S0 struktūra

B	-2.580210	-0.008352	0.246352
N	-1.678136	1.230786	-0.019123
C	-2.085546	2.501578	-0.101469

H	-3.146548	2.739241	-0.125203
C	-0.972043	3.364567	-0.135950
H	-1.008420	4.446285	-0.216503
C	0.157814	2.558825	-0.055867
H	1.194543	2.882948	-0.061207
C	-0.292562	1.217479	0.011877
C	0.425534	0.005376	0.059644
N	-1.662106	-1.237115	-0.011665
C	-2.067639	-2.494426	-0.213890
H	-3.128615	-2.730828	-0.248063
C	-0.953387	-3.342049	-0.371590
H	-0.988968	-4.408264	-0.571124
C	0.175260	-2.539663	-0.257003
H	1.210590	-2.842445	-0.379374
C	-0.275145	-1.215640	-0.018329
F	-3.009131	-0.001562	1.572060
F	-3.662248	-0.023687	-0.623771
C	1.883986	0.050857	0.157355
C	2.617362	-0.825924	0.862534
H	2.105260	-1.629100	1.401335
H	2.380079	0.901491	-0.317029
C	4.101211	-0.754566	1.005125
H	4.380360	-0.651811	2.064760
H	4.562603	-1.688344	0.648169
H	4.523685	0.087108	0.441469

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
2Me8VBDP S1m struktūra

B	-2.507057	0.005284	0.582467
N	-1.686496	1.215443	0.069587
C	-2.140012	2.433798	-0.237416
H	-3.206429	2.646445	-0.228016
C	-1.045808	3.289830	-0.523090
H	-1.120641	4.338362	-0.797025
C	0.113634	2.534560	-0.381093
H	1.136023	2.857349	-0.553393
C	-0.288201	1.227619	-0.000760
C	0.470382	0.037967	0.231019
N	-1.657649	-1.213824	0.133173
C	-2.097760	-2.420083	-0.228815
H	-3.160611	-2.649610	-0.211358
C	-0.996576	-3.235074	-0.604958
H	-1.060143	-4.268741	-0.932640
C	0.148949	-2.457797	-0.474138
H	1.167631	-2.735248	-0.724571
C	-0.263317	-1.187428	0.006716
F	-2.612616	0.041598	1.970168
F	-3.755553	-0.030111	-0.021923
C	1.875697	0.095696	0.497649
C	2.669851	-0.941061	0.862399
H	2.229388	-1.932808	0.994808

H	2.326308	1.091242	0.444687
C	4.126860	-0.804695	1.156946
H	4.348406	-1.120128	2.188985
H	4.723581	-1.456192	0.498253
H	4.469743	0.230371	1.025858

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
1Me8VBDP S0 struktūra

B	-0.060733	0.324746	0.010757
N	-0.147697	-0.064632	1.518181
C	0.870161	-0.099634	2.380553
H	1.890748	0.050931	2.035242
C	0.393823	-0.336653	3.688857
H	1.006521	-0.419584	4.580844
C	-0.986498	-0.439568	3.596216
H	-1.698023	-0.619825	4.396654
C	-1.323843	-0.275389	2.226882
C	-2.560685	-0.330532	1.572410
N	-1.473787	0.028487	-0.571704
C	-1.806848	0.005480	-1.865308
H	-1.051053	0.159742	-2.632082
C	-3.189157	-0.238574	-2.006712
H	-3.726109	-0.319787	-2.946394
C	-3.702764	-0.366345	-0.722731
H	-4.728082	-0.587763	-0.437892
C	-2.620832	-0.195532	0.176446
F	0.228285	1.681924	-0.105209
F	0.899960	-0.441678	-0.635400
C	-3.808150	-0.529613	2.359609
C	-4.011575	-1.678551	3.011399
H	-4.925227	-1.834654	3.588142
H	-3.283589	-2.490456	2.970498
C	-4.770144	0.629809	2.387740
H	-5.088485	0.911078	1.374039
H	-5.655318	0.380907	2.986229
H	-4.280640	1.512871	2.826213

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
1Me8VBDP S1m struktūra

B	-0.206436	-0.765127	-0.031800
N	-0.153213	-0.440786	1.484525
C	0.909338	-0.167651	2.243498
H	1.914393	-0.234950	1.833903
C	0.478636	0.199132	3.546107
H	1.129510	0.450491	4.378576
C	-0.911591	0.165893	3.538670
H	-1.588135	0.421183	4.348443
C	-1.310216	-0.260000	2.245420
C	-2.628395	-0.372450	1.636631
N	-1.476830	-0.000197	-0.492095

C	-1.696191	0.565107	-1.679301
H	-0.917845	0.573101	-2.438758
C	-3.017717	1.072804	-1.727000
H	-3.470684	1.579181	-2.574452
C	-3.608011	0.793725	-0.500844
H	-4.604057	1.077265	-0.181956
C	-2.641005	0.104302	0.286048
F	0.916735	-0.266649	-0.673248
F	-0.361134	-2.131349	-0.236076
C	-3.786798	-0.799670	2.380599
C	-3.661591	-1.387860	3.599537
H	-4.547366	-1.742181	4.127202
H	-2.691596	-1.566837	4.061570
C	-5.154055	-0.643737	1.765930
H	-5.173864	-1.039634	0.739856
H	-5.901001	-1.180395	2.362652
H	-5.450620	0.414490	1.719846

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
pentadienilBDP S0 struktūra

B	-0.050650	-0.113254	0.020652
N	-0.156042	-0.037460	1.570118
C	0.859902	0.136090	2.420095
H	1.871807	0.276256	2.046604
C	0.389588	0.114729	3.749108
H	0.995942	0.247608	4.639378
C	-0.983721	-0.078557	3.680714
H	-1.689319	-0.109386	4.505291
C	-1.323492	-0.182756	2.305906
C	-2.575624	-0.282788	1.671787
N	-1.512339	0.025639	-0.493933
C	-1.876890	0.131123	-1.774869
H	-1.126690	0.263233	-2.551357
C	-3.278410	0.032678	-1.890321
H	-3.845782	0.095486	-2.813419
C	-3.771218	-0.151490	-0.605079
H	-4.807978	-0.263080	-0.303641
C	-2.656866	-0.150099	0.273584
F	0.739791	0.922884	-0.460751
F	0.467634	-1.348042	-0.364084
C	-3.799219	-0.488479	2.486531
C	-3.800448	-1.485019	3.399506
H	-2.905270	-2.112264	3.439805
C	-4.923065	0.444178	2.246666
C	-4.886204	-1.833596	4.366047
C	-6.220845	0.122419	2.267014
H	-4.635006	1.474849	2.015365
H	-6.557322	-0.902637	2.432254
H	-6.983995	0.882216	2.092715
H	-4.443534	-2.164457	5.315975
H	-5.561344	-0.988720	4.552644

H	-5.491061	-2.674727	3.989671
---	-----------	-----------	----------

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
pentadienilBDP S1m struktūra

B	-0.082141	-0.392306	0.014951
N	-0.158191	-0.164447	1.540501
C	0.868574	0.058071	2.364117
H	1.882382	0.130963	1.976936
C	0.394426	0.166852	3.698800
H	1.012239	0.347512	4.573861
C	-0.985018	0.008959	3.656140
H	-1.686346	0.072027	4.481874
C	-1.341318	-0.202311	2.293876
C	-2.627406	-0.306136	1.670062
N	-1.483352	0.027673	-0.486602
C	-1.793693	0.328486	-1.749484
H	-1.013935	0.425269	-2.501725
C	-3.202010	0.443441	-1.880911
H	-3.733143	0.669483	-2.801184
C	-3.753474	0.198255	-0.629114
H	-4.804104	0.200267	-0.363562
C	-2.671953	-0.054971	0.263823
F	0.901187	0.410626	-0.550793
F	0.153386	-1.737500	-0.271173
C	-3.830028	-0.547711	2.475943
C	-3.767212	-1.416036	3.517984
H	-2.825053	-1.958246	3.645075
C	-5.052821	0.218282	2.137075
C	-4.824867	-1.715459	4.531350
C	-6.294899	-0.275057	2.124874
H	-4.893322	1.267599	1.865694
H	-6.491929	-1.327931	2.337385
H	-7.148211	0.361080	1.884390
H	-4.368325	-1.811571	5.527712
H	-5.602538	-0.942322	4.563407
H	-5.314575	-2.680261	4.318692

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
8PhBDP S0 struktūra

B	-0.004686	-0.107152	0.005226
N	0.003548	-0.034800	1.560532
C	1.091421	0.033991	2.332896
H	2.083673	0.047162	1.887420
C	0.720322	0.091400	3.692526
H	1.402293	0.160633	4.533920
C	-0.667171	0.061134	3.726743
H	-1.310438	0.116342	4.600311
C	-1.114442	-0.025116	2.382722
C	-2.410750	-0.013491	1.843035
N	-1.499087	0.044745	-0.408802

C	-1.956852	0.070138	-1.663643
H	-1.264713	0.083072	-2.502719
C	-3.367211	0.060949	-1.668014
H	-3.999396	0.076583	-2.550027
C	-3.767823	0.019114	-0.339442
H	-4.782894	-0.017180	0.045352
C	-2.589001	0.018861	0.450605
F	0.756717	0.926383	-0.527040
F	0.477796	-1.341339	-0.421102
C	-3.583787	-0.018728	2.744297
C	-3.704225	-1.000408	3.738689
H	-2.937387	-1.771143	3.827681
C	-4.810726	-1.007863	4.584417
H	-4.902855	-1.783062	5.345534
C	-5.797590	-0.030121	4.456265
C	-5.678943	0.953982	3.474528
H	-6.442924	1.725709	3.377094
C	-4.581809	0.958273	2.616723
H	-4.478169	1.736484	1.859444
H	-6.660297	-0.034554	5.123247

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
8PhBDP S1m struktūra

B	-0.022314	-0.318076	0.013326
N	-0.001707	-0.085693	1.541792
C	1.091803	0.044455	2.297107
H	2.081188	0.038188	1.844910
C	0.719696	0.182717	3.661938
H	1.408889	0.309587	4.491930
C	-0.667405	0.140073	3.713632
H	-1.304943	0.252470	4.585053
C	-1.128691	-0.029848	2.377234
C	-2.452248	-0.040163	1.849047
N	-1.467979	0.043992	-0.407485
C	-1.882790	0.186621	-1.668830
H	-1.168572	0.190570	-2.489452
C	-3.299670	0.284113	-1.701663
H	-3.902475	0.396698	-2.598289
C	-3.746979	0.191894	-0.390067
H	-4.773831	0.209893	-0.040610
C	-2.594010	0.054270	0.435426
F	0.895627	0.512622	-0.619808
F	0.246848	-1.654425	-0.284657
C	-3.611125	-0.057918	2.751186
C	-3.659829	-0.970100	3.821089
H	-2.842011	-1.680278	3.954782
C	-4.751175	-0.994310	4.684132
H	-4.776635	-1.717415	5.500070
C	-5.812242	-0.105768	4.502054
C	-5.771788	0.809705	3.449932
H	-6.589016	1.518026	3.309473

C	-4.684012	0.835107	2.581429
H	-4.643713	1.578247	1.784107
H	-6.666295	-0.125256	5.179633

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
8PhBDP S1r struktūra

B	-0.226459	1.026812	0.366463
N	-0.063462	0.117158	1.618295
C	1.048809	-0.405898	2.135222
H	2.021194	-0.167721	1.710815
C	0.714744	-1.245178	3.228518
H	1.422671	-1.789411	3.846891
C	-0.670943	-1.229853	3.345611
H	-1.281919	-1.795257	4.042479
C	-1.163278	-0.350078	2.345698
C	-2.501871	-0.009279	1.917580
N	-1.513186	0.447418	-0.288528
C	-1.774374	0.235850	-1.578922
H	-1.061486	0.534415	-2.343826
C	-3.037583	-0.395268	-1.709952
H	-3.511843	-0.671799	-2.647172
C	-3.534609	-0.583147	-0.424714
H	-4.456386	-1.080078	-0.138313
C	-2.585327	-0.028326	0.473683
F	-0.424564	2.347126	0.746029
F	0.856740	0.876303	-0.483047
C	-3.626401	0.153085	2.799581
C	-3.469244	0.100324	4.206627
H	-2.477342	-0.039565	4.633673
C	-4.556616	0.261739	5.053379
H	-4.405886	0.218510	6.132511
C	-5.833553	0.492130	4.534417
C	-6.002176	0.588139	3.150548
H	-6.987290	0.801491	2.734377
C	-4.921445	0.428118	2.295037
H	-5.068829	0.545480	1.222494
H	-6.685495	0.616763	5.202967

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
TMe8VBDP S0 struktūra

B	-2.582755	-0.013610	-0.043179
N	-1.661470	1.227524	-0.041686
C	-2.081306	2.500157	0.022737
C	-0.958954	3.350506	0.094995
H	-0.994788	4.435363	0.153807
C	0.184874	2.558171	0.084883
C	-0.270388	1.207827	-0.007499
C	0.433445	-0.008260	-0.036203
N	-1.648413	-1.246480	-0.129548
C	-2.071753	-2.508238	-0.278890



C	-0.951461	-3.355949	-0.406310
H	-0.992646	-4.431639	-0.557999
C	0.197140	-2.577105	-0.327270
C	-0.252247	-1.229776	-0.135784
F	-3.344954	-0.057461	1.131960
F	-3.438455	0.016687	-1.152639
C	1.909570	0.023035	0.064424
C	2.578422	-0.560439	1.059941
H	2.053552	-1.110970	1.844484
H	2.444370	0.602425	-0.692379
H	3.665698	-0.492591	1.121413
C	1.590399	3.067646	0.157793
H	2.151456	2.593966	0.975143
H	2.141621	2.872523	-0.774565
H	1.583181	4.152596	0.321513
C	1.585502	-3.119015	-0.489396
H	2.197568	-2.485071	-1.143577
H	2.112130	-3.194602	0.472221
H	1.530703	-4.125345	-0.924597
C	-3.528837	2.856103	0.026448
H	-4.020454	2.455092	-0.870575
H	-4.025641	2.402179	0.895866
H	-3.654885	3.943905	0.060894
C	-3.519161	-2.862980	-0.309669
H	-4.028483	-2.446562	0.570517
H	-3.996749	-2.422421	-1.196107
H	-3.644963	-3.951208	-0.328385

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
TMe8VBDP S1m struktūra

B	-2.484573	-0.022133	0.572881
N	-1.628998	1.185053	0.085916
C	-2.065271	2.426596	-0.187620
C	-0.945755	3.280010	-0.359657
H	-1.002828	4.336247	-0.613380
C	0.208588	2.535049	-0.159552
C	-0.231769	1.204545	0.142341
C	0.469326	0.017355	0.460838
N	-1.622369	-1.275175	0.239709
C	-2.041581	-2.481069	-0.225102
C	-0.924415	-3.190812	-0.717441
H	-0.962801	-4.187352	-1.151020
C	0.201057	-2.379238	-0.585162
C	-0.257821	-1.193364	0.075266
F	-2.728697	0.077680	1.941625
F	-3.682630	-0.070236	-0.141409
C	1.756785	-0.012814	1.081889
C	2.336148	-1.116297	1.617931
H	1.839089	-2.086940	1.598833
H	2.262764	0.947826	1.191781
H	3.292820	-1.042298	2.133769

C	1.621809	3.004486	-0.282912
H	2.077550	3.183957	0.703901
H	2.245089	2.262083	-0.803068
H	1.662065	3.947501	-0.842811
C	1.582053	-2.641055	-1.085237
H	2.053824	-1.710218	-1.432652
H	2.242072	-3.055630	-0.306101
H	1.551343	-3.358220	-1.915819
C	-3.508446	2.784797	-0.249947
H	-4.020090	2.210335	-1.034712
H	-4.009439	2.538817	0.698955
H	-3.619868	3.857263	-0.446146
C	-3.465112	-2.903448	-0.203744
H	-3.908903	-2.731805	0.788292
H	-4.055201	-2.309418	-0.917736
H	-3.544947	-3.966096	-0.459917

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP1 S0 struktūra

B	-2.554837	-0.004134	-0.090979
N	-1.636138	1.239179	-0.153904
C	-2.060972	2.508362	-0.109340
C	-0.938921	3.376593	-0.063209
C	0.208387	2.574369	-0.071707
C	-0.245650	1.223656	-0.134661
C	0.458324	0.006471	-0.153075
N	-1.622205	-1.236255	-0.213366
C	-2.047548	-2.496515	-0.347225
C	-0.925830	-3.356385	-0.493189
C	0.223185	-2.559802	-0.436316
C	-0.228239	-1.216419	-0.242981
F	-3.248455	-0.036058	1.126796
F	-3.467043	0.013098	-1.150649
C	1.932895	0.030355	-0.029027
C	2.576442	-0.551282	0.984295
H	2.031177	-1.093473	1.760777
H	2.488383	0.595496	-0.780796
H	3.662790	-0.492018	1.066779
C	1.621950	3.067270	-0.077859
H	2.191357	2.678489	0.778408
H	2.148540	2.753895	-0.991328
H	1.641850	4.162949	-0.042972
C	1.616051	-3.061721	-0.673347
H	2.198961	-2.354401	-1.275564
H	2.167548	-3.216678	0.265691
H	1.571878	-4.024020	-1.200217
C	-3.512223	2.849714	-0.079604
H	-3.968006	2.673022	-1.064905
H	-4.030503	2.202640	0.640730
H	-3.653407	3.900414	0.198052
C	-3.497226	-2.845101	-0.311519

H	-4.006567	-2.239130	0.448945
H	-3.969856	-2.623519	-1.279883
H	-3.628381	-3.910166	-0.087493
C	-1.011497	4.851396	-0.010361
C	-0.351937	5.569913	0.997801
C	-1.754150	5.563521	-0.963649
C	-0.424408	6.960925	1.045249

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP1 S1m struktūra

B	-2.554837	-0.004134	-0.090979
N	-1.636138	1.239179	-0.153904
C	-2.060972	2.508362	-0.109340
C	-0.938921	3.376593	-0.063209
C	0.208387	2.574369	-0.071707
C	-0.245650	1.223656	-0.134661
C	0.458324	0.006471	-0.153075
N	-1.622205	-1.236255	-0.213366
C	-2.047548	-2.496515	-0.347225
C	-0.925830	-3.356385	-0.493189
C	0.223185	-2.559802	-0.436316
C	-0.228239	-1.216419	-0.242981
F	-3.248455	-0.036058	1.126796
F	-3.467043	0.013098	-1.150649
C	1.932895	0.030355	-0.029027
C	2.576442	-0.551282	0.984295
H	2.031177	-1.093473	1.760777
H	2.488383	0.595496	-0.780796
H	3.662790	-0.492018	1.066779
C	1.621950	3.067270	-0.077859
H	2.191357	2.678489	0.778408
H	2.148540	2.753895	-0.991328
H	1.641850	4.162949	-0.042972
C	1.616051	-3.061721	-0.673347
H	2.198961	-2.354401	-1.275564
H	2.167548	-3.216678	0.265691
H	1.571878	-4.024020	-1.200217
C	-3.512223	2.849714	-0.079604
H	-3.968006	2.673022	-1.064905
H	-4.030503	2.202640	0.640730
H	-3.653407	3.900414	0.198052
C	-3.497226	-2.845101	-0.311519
H	-4.006567	-2.239130	0.448945
H	-3.969856	-2.623519	-1.279883
H	-3.628381	-3.910166	-0.087493
C	-1.011497	4.851396	-0.010361
C	-0.351937	5.569913	0.997801
C	-1.754150	5.563521	-0.963649
C	-0.424408	6.960925	1.045249
H	0.209172	5.025793	1.760065
C	-1.833624	6.954004	-0.911952

H	-2.264218	5.016652	-1.759253
C	-1.166227	7.657446	0.090917
H	0.093710	7.502820	1.837517
H	-2.414784	7.490845	-1.662822
H	-1.225966	8.745673	0.130049
C	-0.993800	-4.817789	-0.687031
C	-0.190639	-5.681227	0.073035
C	-1.864315	-5.376157	-1.635372
C	-0.253543	-7.060968	-0.111234
H	0.477480	-5.261736	0.827435
C	-1.932049	-6.756264	-1.815618
H	-2.482389	-4.716900	-2.247868
C	-1.125821	-7.603452	-1.055174
H	0.376676	-7.716267	0.491428
H	-2.613333	-7.171346	-2.559399
H	-1.177430	-8.683463	-1.197489

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP2 S0 struktūra

B	-2.522513	-0.041498	0.707586
N	-1.636275	1.186440	0.372946
C	-2.072605	2.432546	0.144176
C	-0.944421	3.294485	-0.030568
C	0.210712	2.513292	0.124232
C	-0.235854	1.189844	0.395009
C	0.474723	-0.019165	0.645648
N	-1.632718	-1.271486	0.383914
C	-2.059406	-2.475532	-0.022416
C	-0.927579	-3.253783	-0.428827
C	0.216747	-2.455317	-0.251637
C	-0.239005	-1.228187	0.294488
F	-2.915220	-0.029497	2.046470
F	-3.644307	-0.048390	-0.126557
C	1.783834	-0.028098	1.240817
C	2.369620	-1.097331	1.827110
H	1.871409	-2.066036	1.877532
H	2.294771	0.934001	1.296681
H	3.342854	-0.997779	2.306716
C	1.625885	2.948546	-0.093875
H	2.144333	3.184071	0.849626
H	2.202579	2.161316	-0.600488
H	1.652288	3.851891	-0.717898
C	1.604305	-2.764701	-0.721614
H	2.128471	-1.841880	-1.004894
H	2.221523	-3.261456	0.042794
H	1.558281	-3.431417	-1.594299
C	-3.519782	2.780983	0.185503
H	-4.030701	2.447344	-0.730820
H	-4.006410	2.266830	1.026513
H	-3.648706	3.863773	0.294759
C	-3.494352	-2.864474	0.041084

H	-3.966992	-2.421010	0.927911
H	-4.042161	-2.485910	-0.836342
H	-3.592100	-3.955868	0.077664
C	-1.011767	4.734731	-0.307832
C	-0.153130	5.631676	0.350608
C	-1.926068	5.249629	-1.243178
C	-0.209223	6.997241	0.084830
H	0.546968	5.250230	1.095634
C	-1.981470	6.615678	-1.506965
H	-2.582027	4.565308	-1.783988
C	-1.123762	7.494899	-0.844355
H	0.460518	7.678138	0.611555
H	-2.693722	6.995303	-2.240558
H	-1.168039	8.564611	-1.051722
C	-0.976771	-4.625793	-0.941773
C	0.006028	-5.561431	-0.572133
C	-1.990653	-5.037203	-1.825796
C	-0.028677	-6.863547	-1.062285
H	0.788361	-5.264627	0.127688
C	-2.022292	-6.339641	-2.316046
H	-2.743409	-4.318479	-2.152607
C	-1.043103	-7.258666	-1.935669
H	0.737831	-7.576505	-0.756169
H	-2.812412	-6.636915	-3.006578
H	-1.069790	-8.278868	-2.319970

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP2 S1m1 struktūra

B	-2.529873	-0.006981	-0.147254
N	-1.608046	1.229112	-0.167749
C	-2.052933	2.493922	-0.177450
C	-0.935616	3.379822	-0.068589
C	0.222212	2.591974	0.026141
C	-0.210675	1.232136	-0.039260
C	0.519091	0.009378	0.031971
N	-1.597510	-1.233672	-0.112921
C	-2.023844	-2.496877	-0.270975
C	-0.894021	-3.348637	-0.461817
C	0.256150	-2.548181	-0.420297
C	-0.195729	-1.213945	-0.150280
F	-3.370581	0.023688	0.972868
F	-3.318573	-0.042068	-1.311317
C	1.951396	0.025243	0.325425
C	2.541592	-0.767914	1.233685
H	1.960677	-1.479925	1.824291
H	2.557800	0.766202	-0.199555
H	3.616215	-0.713287	1.411898
C	1.610114	3.104127	0.259315
H	2.103823	2.553552	1.071832
H	2.248098	3.017791	-0.634935
H	1.574065	4.164703	0.539068

C	1.656274	-3.018947	-0.659736
H	2.209901	-2.310317	-1.291349
H	2.229852	-3.121872	0.273530
H	1.645633	-3.997793	-1.153141
C	-3.499509	2.813888	-0.300411
H	-3.965366	2.152708	-1.043689
H	-4.013646	2.628159	0.657379
H	-3.643752	3.861616	-0.586266
C	-3.469092	-2.836918	-0.316596
H	-3.969970	-2.492733	0.601525
H	-3.948387	-2.301379	-1.150719
H	-3.614216	-3.915325	-0.438378
C	-1.022402	4.845481	-0.069160
C	-0.154256	5.613374	-0.865051
C	-1.972846	5.514736	0.721375
C	-0.236429	7.003039	-0.872022
H	0.573724	5.106847	-1.501035
C	-2.052736	6.904793	0.713819
H	-2.637405	4.935801	1.364798
C	-1.185679	7.654142	-0.082718
H	0.439946	7.581311	-1.502633
H	-2.792014	7.406531	1.339280
H	-1.249636	8.742794	-0.088381
C	-0.985356	-4.798006	-0.713652
C	-0.447739	-5.365269	-1.880188
C	-1.632370	-5.640029	0.205093
C	-0.547232	-6.734504	-2.116029
H	0.030135	-4.717589	-2.617207
C	-1.732112	-7.009177	-0.032221
H	-2.045768	-5.212404	1.120587
C	-1.187972	-7.561259	-1.192366
H	-0.129410	-7.156992	-3.030662
H	-2.233314	-7.648878	0.695239
H	-1.265981	-8.633073	-1.377971

TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP2 S1m struktūra

B	-2.516739	-0.041339	0.747496
N	-1.637667	1.176963	0.342492
C	-2.063044	2.424870	0.091349
C	-0.930903	3.286041	-0.038040
C	0.216517	2.511496	0.168235
C	-0.240242	1.185796	0.431392
C	0.453291	-0.017721	0.734051
N	-1.641446	-1.285410	0.427872
C	-2.049129	-2.496648	0.003819
C	-0.909882	-3.244014	-0.423292
C	0.217284	-2.424118	-0.264681
C	-0.256999	-1.220810	0.330281
F	-2.835097	0.018911	2.104061
F	-3.677915	-0.070374	-0.027556

C	1.733697	-0.050971	1.380446
C	2.269226	-1.138072	1.984925
H	1.743419	-2.093365	2.010055
H	2.265885	0.897588	1.456316
H	3.223604	-1.066140	2.505485
C	1.638542	2.974299	0.138518
H	2.058671	3.043189	1.154449
H	2.273163	2.282387	-0.434865
H	1.714382	3.970195	-0.313219
C	1.627856	-2.730617	-0.655804
H	2.161046	-1.812319	-0.937628
H	2.197499	-3.191838	0.166290
H	1.651299	-3.427694	-1.501932
C	-3.504950	2.775327	-0.026688
H	-3.993467	2.141972	-0.778952
H	-4.025658	2.591665	0.926692
H	-3.619800	3.830074	-0.299053
C	-3.480551	-2.893464	-0.042396
H	-3.965894	-2.707446	0.927390
H	-4.019650	-2.285474	-0.783863
H	-3.575526	-3.953097	-0.303095
C	-0.995414	4.727188	-0.347962
C	-0.313383	5.252953	-1.456341
C	-1.742539	5.601501	0.456567
C	-0.373229	6.613898	-1.748761
H	0.251133	4.579242	-2.103646
C	-1.805065	6.961844	0.161469
H	-2.265450	5.207704	1.330272
C	-1.119203	7.472656	-0.940861
H	0.159059	7.004374	-2.617023
H	-2.387792	7.627119	0.799801
H	-1.167447	8.537573	-1.171060
C	-0.956214	-4.615581	-0.964522
C	-0.479222	-4.895827	-2.254455
C	-1.486366	-5.667654	-0.201295
C	-0.525801	-6.191825	-2.763618
H	-0.091628	-4.081442	-2.869097
C	-1.534454	-6.963125	-0.711961
H	-1.849399	-5.464037	0.808023
C	-1.052396	-7.229649	-1.993866
H	-0.156278	-6.390666	-3.770385
H	-1.945697	-7.769421	-0.103354
H	-1.089329	-8.243747	-2.393338

DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP3 S0 struktūra

B	-1.807187	-0.226883	1.341277
N	-1.399419	1.121135	0.699418
C	-1.682807	2.328050	1.206422
C	-1.046652	3.326346	0.423049
C	-0.334727	2.670442	-0.588400

C	-0.569985	1.275464	-0.406614
C	-0.095428	0.154838	-1.111662
N	-1.228389	-1.336742	0.425988
C	-1.488709	-2.640274	0.570213
C	-0.909671	-3.356014	-0.511436
C	-0.274457	-2.423726	-1.339408
C	-0.467651	-1.145038	-0.727139
F	-1.278297	-0.315863	2.634492
F	-3.201361	-0.352215	1.394363
C	0.828752	0.367675	-2.246229
C	2.052114	-0.163161	-2.289229
H	2.416331	-0.804420	-1.482945
H	0.491694	1.037979	-3.040449
H	2.722591	0.039329	-3.125918
C	0.539964	3.333035	-1.607091
H	1.520016	2.842278	-1.670274
H	0.091404	3.305900	-2.612610
H	0.694372	4.385889	-1.339825
C	0.345801	-2.756571	-2.663654
H	0.133951	-1.981984	-3.410285
H	1.439488	-2.854425	-2.600439
H	-0.055555	-3.713945	-3.021505
C	-2.546200	2.492821	2.411083
H	-3.375807	1.775706	2.378206
H	-1.968192	2.287255	3.324890
H	-2.937640	3.515477	2.464553
C	-2.264466	-3.164721	1.730973
H	-2.000174	-2.607413	2.638653
H	-3.343241	-3.028429	1.563214
H	-2.060458	-4.232167	1.875679
C	-1.138201	4.781045	0.658549
C	-1.474525	5.657309	-0.384153
C	-0.894965	5.318361	1.931567
C	-1.559204	7.030487	-0.162532
H	-1.686509	5.250251	-1.374731
C	-0.986418	6.690828	2.155284
H	-0.616709	4.650634	2.749194
C	-1.316722	7.551791	1.108581
H	-1.824183	7.695835	-0.985242
H	-0.791648	7.090240	3.151422
H	-1.386040	8.626068	1.283103
C	-0.995405	-4.815996	-0.709484
C	0.149100	-5.566369	-1.018509
C	-2.222748	-5.486129	-0.593311
C	0.068954	-6.944323	-1.208748
H	1.113595	-5.060830	-1.093675
C	-2.302288	-6.865137	-0.777362
H	-3.125927	-4.914348	-0.372106
C	-1.157039	-7.598873	-1.087168
H	0.970360	-7.510925	-1.445750
H	-3.265840	-7.367901	-0.685248
H	-1.219656	-8.677814	-1.233128



TD-DFT/M06-2X/cc-pVDZ  
DPhTMe8VBDP3 S1m struktūra

B	-1.026191	-0.264906	1.809024
N	-0.926527	1.059770	1.005671
C	-1.443677	2.246181	1.362019
C	-1.003846	3.241562	0.437694
C	-0.171915	2.614108	-0.497638
C	-0.110537	1.239917	-0.118488
C	0.587353	0.131121	-0.676310
N	-0.713760	-1.380045	0.775111
C	-1.202867	-2.629021	0.769612
C	-0.858016	-3.254424	-0.472053
C	-0.134635	-2.315409	-1.228352
C	-0.018233	-1.159036	-0.413589
F	-0.112264	-0.274391	2.863181
F	-2.326791	-0.436354	2.291339
C	1.804408	0.273449	-1.428264
C	2.689193	-0.720884	-1.672372
H	2.523644	-1.735456	-1.307937
H	2.064005	1.282340	-1.748434
H	3.616951	-0.514144	-2.204944
C	0.525361	3.257176	-1.654537
H	1.605027	3.364020	-1.464533
H	0.408777	2.664367	-2.573909
H	0.126404	4.261678	-1.837564
C	0.269050	-2.441537	-2.664235
H	0.250613	-1.459227	-3.155597
H	1.285348	-2.844451	-2.795656
H	-0.425359	-3.115352	-3.185600
C	-2.335251	2.411077	2.542081
H	-3.204443	1.744471	2.461444
H	-1.806331	2.128851	3.466434
H	-2.672201	3.450000	2.624330
C	-1.919524	-3.201662	1.940960
H	-1.478089	-2.829060	2.875021
H	-2.977124	-2.893551	1.942182
H	-1.868625	-4.296658	1.919702
C	-1.389674	4.664733	0.481312
C	-1.998760	5.275746	-0.626067
C	-1.159309	5.436499	1.630845
C	-2.362633	6.620031	-0.586303
H	-2.205245	4.679702	-1.516961
C	-1.526261	6.780056	1.671033
H	-0.672488	4.977518	2.493525
C	-2.127397	7.376575	0.562179
H	-2.839673	7.076984	-1.454271
H	-1.335746	7.365655	2.571250
H	-2.413372	8.428512	0.593712
C	-1.214355	-4.620521	-0.866663
C	-0.295910	-5.423417	-1.566257
C	-2.482122	-5.155899	-0.575592

C	-0.630466	-6.717682	-1.953752
H	0.698371	-5.030581	-1.783321
C	-2.814894	-6.450209	-0.965301
H	-3.222004	-4.538721	-0.064011
C	-1.890838	-7.237101	-1.654345
H	0.099425	-7.327183	-2.487892
H	-3.805847	-6.844263	-0.736676
H	-2.152743	-8.251120	-1.958321