

УДК 539.193

## Исследование структуры и колебательных спектров фталоцианинатов цинка и порфирина цинка с помощью высокопроизводительного вычислительного комплекса

М.Е. Бедрина, Н.В. Егоров, Д.Ю. Куранов

*Факультет прикладной математики – процессов управления Санкт-Петербургского государственного университета, кафедра моделирования электромеханических и компьютерных систем*

**Аннотация.** Методом функционала электронной плотности B3LYP/6-31G рассчитаны молекулярные структуры и колебательные спектры фталоцианината цинка, его производной и порфирина цинка. Вычисленные длины связей совпадают с известными экспериментальными значениями. Проведено отнесение частот по типу колебаний в инфракрасном спектре поглощения. Результаты, полученные для модельного соединения, носят предсказательный характер. Выявлена зависимость расчетного времени от режима параллельных вычислений. Расчеты проводились с использованием программного пакета GAUSSIAN 03 на кластере высокопроизводительных вычислений факультета прикладной математики – процессов управления Санкт-Петербургского государственного университета.

**Abstract.** Molecular structures and vibration spectra of phthalocyaninates zinc, its derivative and zinc porphyrin have been calculated using the density functional method B3LYP/6-31G. The calculated bond lengths agree with the known experimental values. Frequencies have been assigned according to the type of vibrations in the infrared absorption spectrum. Results obtained for the model compound are predictive. Calculations have been performed using the software package GAUSSIAN 03 on a cluster of high performance computing, faculty of applied mathematics – control processes of Saint Petersburg State University.

**Ключевые слова:** квантовая химия, B3LYP, металлфталоцианины, порфирины, колебательный спектр, параллельные вычисления  
**Key words:** quantum chemistry, B3LYP, metalphthalocyanins, porphyrins, vibration spectrum, parallel computing

### 1. Введение

На сегодняшний день существует ряд специализированных программ, позволяющих рассчитывать электронные и структурные характеристики атомно-молекулярных систем.

Подобные задачи необходимо решать только с использованием мощной вычислительной техники. Опыт показывает, что результатам квантово-химических расчетов можно доверять, их экспериментальная проверка практически всегда подтверждается.

В последнее время большой интерес вызывают наносистемы, построенные на основе молекул фталоцианинов и порфиринов, поскольку, в силу их плоской структуры, они обладают уникальными полупроводниковыми свойствами. В работах (Berkowitz, 1979; Strenalyuk et al., 2007; Семенов, Бедрина, 2009) приведены расчеты молекул фталоцианинатов некоторых металлов. Определены их геометрические параметры и физико-химические характеристики, такие как заряды на атомах, дипольные моменты, потенциалы ионизации.

Целью настоящей работы было разработать методику вычисления геометрической структуры и провести полное исследование колебательных спектров больших молекул, в том числе не изучавшихся ранее. Теоретическое вычисление колебательных спектров таких систем необходимо для выявления мнимых частот и подтверждения того, что на потенциальной поверхности найден глобальный минимум.

Расчет спектров также представляет независимый интерес, так как помогает экспериментаторам разобраться в отнесении полос к типу колебания и выявить частоты, по которым можно однозначно судить о связи структура молекулы – инфракрасный спектр поглощения.

Помимо этого, было проведено исследование возможностей высокопроизводительного вычислительного комплекса в параллельном режиме вычислений для расчета молекул с большим числом атомов, полимеров, наноструктур и нанотрубок с помощью методов квантовой механики.

## 2. Математическая модель

Вычисление электронной структуры соединений необходимо проводить с учетом волновой природы электрона. Волновая функция  $\Psi(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R})$  системы, состоящей из  $N$  электронов, удовлетворяет уравнению Шредингера

$$H_{el}(\mathbf{R}) \Psi(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\boldsymbol{\tau}, \mathbf{R}). \quad (1)$$

Здесь  $E$  – полная электронная энергия, зависящая от межъядерных расстояний  $\mathbf{R}$  как от параметров,  $\boldsymbol{\tau}$  – совокупность пространственных координат и спиновых переменных электронов,

$$H_{el}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a < b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (2)$$

$Z_a$  – заряд ядра,  $R_{ab}$  – расстояние между ядрами,  $r_{ia}$  – расстояние между электроном и ядром, а  $r_{ij}$  – расстояние между электронами.

Первый член описывает кинетическую энергию электронов, второй – притяжение электронов к ядрам, третий – электронное отталкивание, а четвертый – отталкивание ядер. В формулах (1) и (2) использована атомная система единиц, в которой масса и заряд электрона равны единице.

Метод функционала электронной плотности (Koch, Holthausen, 2002) в отличие от традиционных методов решения уравнения Шредингера, например, метода Хартри-Фока, позволяет оперировать с функцией электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , зависящей только от трех переменных  $(x, y, z) = \mathbf{r}$ .

В его основе лежит гипотеза о принципиальной возможности полного, точного и однозначного описания основного состояния любой электронной системы в терминах плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Согласно теореме Хоэнберга-Кона,  $\rho(\mathbf{r})$  для основного состояния связанной системы электронов в некотором внешнем потенциале однозначно определяет этот потенциал и, следовательно,  $\rho(\mathbf{r})$  неявно определяет все свойства, получаемые путем решения уравнения Шредингера.

Полную энергию тогда представим в виде:

$$E(\rho) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G(\rho). \quad (3)$$

Первый член в правой части равенства (3) описывает притяжение электронов к ядрам ( $V(\mathbf{r})$  – потенциал ядер), второй – кулоновское межэлектронное взаимодействие;  $G(\rho)$  – функционал, представляющий собой сумму кинетической энергии и поправки к энергии электрон-электронного взаимодействия, учитывающей корреляцию электронов.

Применение вариационного принципа к функционалу  $E(\rho)$  при дополнительном условии

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

приводит к системе одноэлектронных уравнений

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \hat{v}_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где  $\hat{v}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$  – обменно-корреляционный потенциал,  $E_{xc}(\rho)$  – зависящая от электронной

плотности обменно-корреляционная энергия.

Уравнение (4) – система интегродифференциальных уравнений. Одноэлектронные функции – молекулярные орбитали  $\varphi_i$  – разлагаются в конечный ряд по заданным базисным функциям (являются линейной комбинацией атомных орбиталей, АО)

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_a g_a(\mathbf{r}) C_{ai}. \quad (5)$$

Тогда задача фактически сводится к нахождению численных коэффициентов  $C_{ai}$  разложения молекулярных орбиталей по атомным орбиталям.

Поскольку потенциал зависит от плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , система уравнений может быть решена методом самосогласованного поля.

Сначала на функциях  $\varphi_i(\mathbf{r})$  рассчитывается начальное приближение к плотности из заданного разложения (5), затем из плотности вычисляется одноэлектронный гамильтониан, с ним решается задача на собственные значения, из собственных функций рассчитывается новая плотность, из нее строится новый гамильтониан, затем процедура итерационно повторяется.

Минимум полной электронной энергии  $E(\mathbf{R})$  по координатам  $\mathbf{R}$  определяет равновесную геометрию молекул  $R_0$ , а производные от энергии в точке минимума – силовые постоянные связей:

$$F_{a,b,c,\dots} = \partial\partial\partial\dots E(\mathbf{R}) / \partial R_a \partial R_b \partial R_c \dots \big|_{R_0} \quad (6)$$

Нормальные колебания вычисляются на основании матрицы силовых постоянных и матрицы кинематических коэффициентов, которые однозначно определяются найденными геометрическими параметрами.

### 3. Постановка задачи

Металлфталоцианинаты  $MC_{32}N_8H_{16}$  (где М – металл) привлекают внимание все большего числа исследователей, благодаря наличию уникальных спектральных, магнитных, полупроводниковых и других свойств, например, высокой фотопроводимостью в видимой области спектра (Симон, Андре, 1988).

Порфирины играют важную роль в биологии, входя в состав гемоглобина, хлорофилла, их также можно использовать в качестве наноматериала в микроэлектронике.

Выбранные нами в качестве объекта исследования молекулы фталоцианината цинка, ее производная и порфирин интересны с точки зрения фотоэлектронных, окислительно-восстановительных и каталитических свойств, обусловленных их плоским строением.

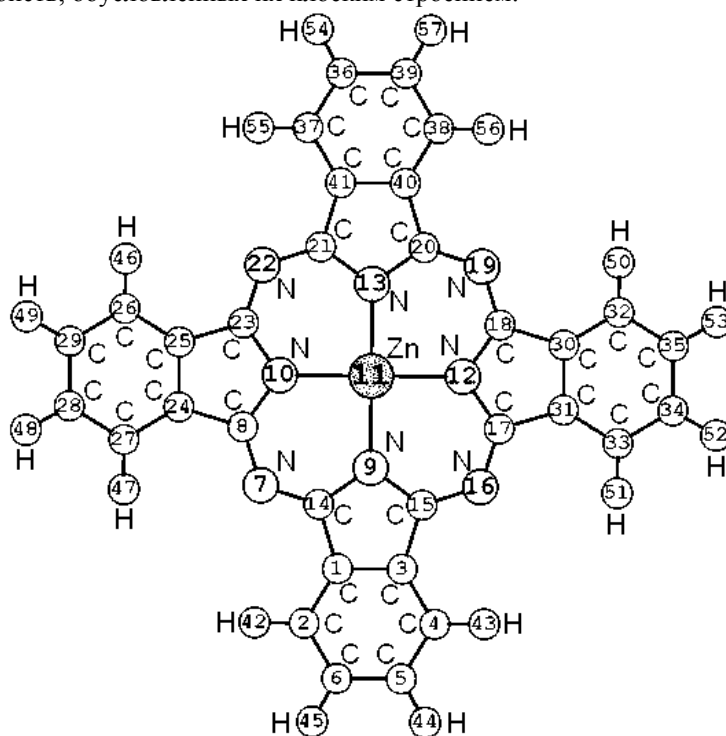


Рис. 1. Структура молекулы фталоцианината цинка  $ZnC_{32}N_8H_{16}$

Для оценки возможности построения наноструктур и прогнозирования их физико-химических свойств были рассчитаны молекулы фталоцианината цинка  $ZnC_{32}N_8H_{16}$  (рис. 1), построена модель молекулы замещенного фталоцианината цинка с добавлением четырех бензольных колец (рис. 2) и молекула порфирина  $Zn(II)$  (рис. 3).

Во всех случаях структуры молекул плоские с группой симметрии  $D_{4h}$ .

Было интересно проверить, как скажется увеличение размеров молекулы на ее физико-химических характеристиках, которые в первую очередь определяются фталоцианиновым ядром.

Для решения поставленных задач использовался программный пакет Gaussian 03 (Frisch et al., 2003) и новый высокопроизводительный вычислительный комплекс факультета прикладной математики – процессов управления СПбГУ, который включает в себя 48 узлов (нодов), состоящих из двухпроцессорных (8-ядерных) вычислительных узлов. Тактовая частота процессора составляет 2 ГГц, оперативная память на каждом узле составляет 4 Гб.

Расчет проводился методом функционала электронной плотности с гибридным потенциалом B3LYP (Becke, 1993; Lee et al., 1988) для описания  $E_{xc}(\rho)$  и с использованием различных базисных наборов  $g_o(r)$ : 6-31G (10 сжатых гауссовых орбиталей, 6 из которых относятся к орбиталям остова, а 3+1 – к валентным орбиталям), 6-31G(d,p) (к 6-31G добавлены поляризационные функции: d-функции для p-элементов и p-функции для водорода) и 6-311(d,p) (с поляризационными функциями увеличено число валентных орбиталей).

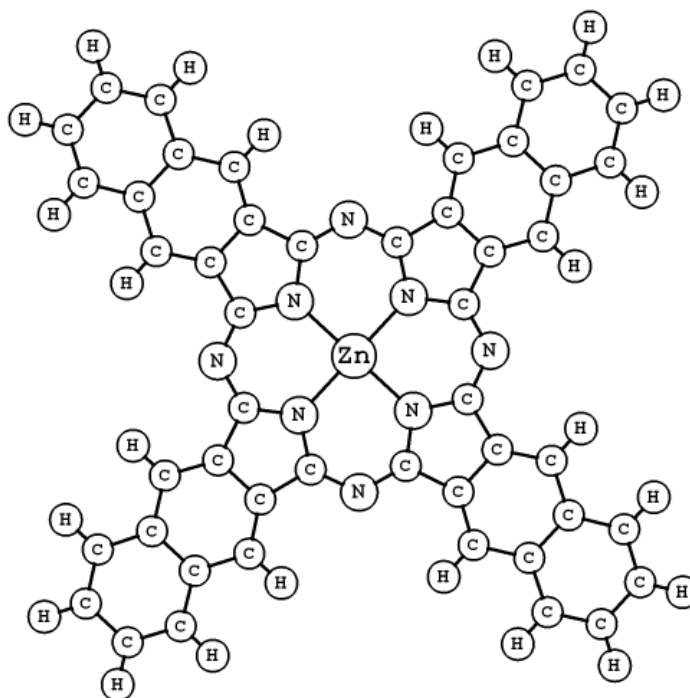


Рис. 2.  $ZnC_{48}N_8H_{24}$  (модель)

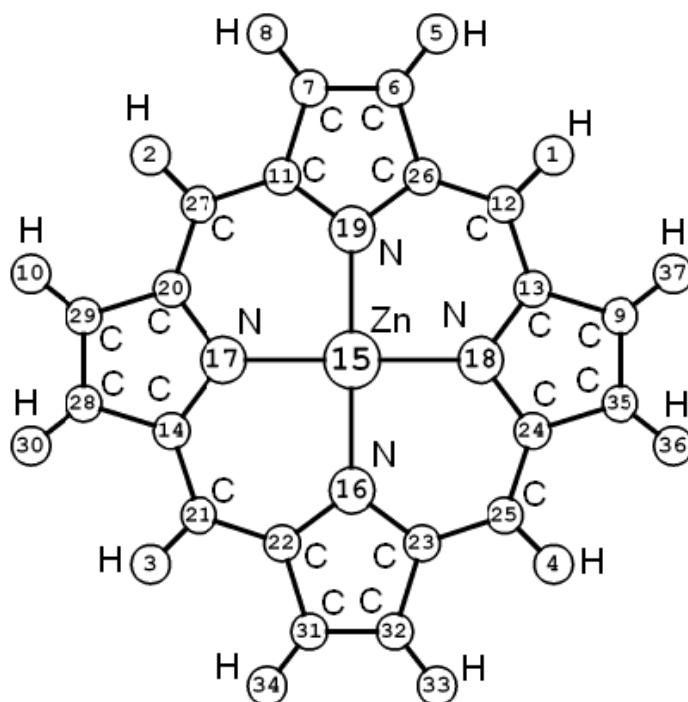


Рис. 3. Молекула порфирина  $ZnC_{20}N_4H_{12}$

#### 4. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены длины химических связей фталоцианината цинка (в различных базисах), его производной и порфирина в базисе 6-31G, полученные в результате расчета. Так как молекулы симметричны, то длины приведены только для неэквивалентных связей.

Рассчитанные значения межатомных расстояний в молекуле фталоцианината цинка хорошо согласуются с экспериментальными данными и с результатом ранее выполненных расчетов (*Strenalyuk et al.*, 2007).

Учет поляризующих функций ( $d$ ,  $p$ ) улучшает значения длин связей, приближая их к экспериментальным значениям. Однако эти изменения по сравнению с результатами расчета без учета поляризующих функций не существенны и не превышают погрешности эксперимента.

Из таблицы видно, что рассчитанные значения межатомных расстояний в порфирине Zn(II) также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Следует отметить, что экспериментальные длины связей фталоцианината цинка и порфирина цинка получены для кристаллической фазы, а расчет произведен для молекулы в вакууме, этим объясняются слегка завышенные значения вычисленных межатомных расстояний.

Оптимальным для расчетов больших молекул является базис 6-31G, так как при существенно меньших затратах машинного времени он достаточно точно передает экспериментальные значения.

Из приведенных в табл. 1 межатомных расстояний для модели видно, что с увеличением числа бензольных колец межатомные расстояния вблизи атома металла меняются незначительно. Более существенные изменения длин связей наблюдаются в бензольных кольцах.

Таблица 1. Геометрические параметры

Связь	Межатомные расстояния $R_{ab}$ , Å					Связь	$R_{ab}$ , Å	
	ZnC <sub>32</sub> N <sub>8</sub> H <sub>16</sub>			ZnC <sub>48</sub> N <sub>8</sub> H <sub>24</sub>	ZnC <sub>20</sub> N <sub>4</sub> H <sub>12</sub>			
	Эксперимент (Scheidt, Dow, 1977)	6-311G ( $d,p$ )	6-31G ( $d,p$ )	6-31G	6-31G		Эксперимент (Nobuyuki et al., 1995)	6-31G
C(1)-C(2)	1,396	1.393	1.395	1.396	1.378	C(6)-H(5)	–	1.080
C(1)-C(3)	1,403	1.408	1.410	1.417	1.433	C(6)-C(7)	1.349	1.369
C(1)-C(14)	1,459	1.461	1.461	1.461	1.460	C(6)-C(26)	1.440	1.450
C(2)-C(6)	1,395	1.392	1.394	1.399	1.423	C(7)-H(8)	–	1.080
C(2)-H(42)	–	1.083	1.085	1.084	1.085	C(7)-C(11)	1.440	1.450
C(3)-C(4)	1,396	1.393	1.395	1.396	1.378	C(11)-N(19)	1.376	1.388
C(3)-C(15)	1,452	1.461	1.461	1.461	1.460	C(12)-H(1)	–	1.085
C(4)-C(5)	1,392	1.392	1.394	1.399	1.423	C(12)-C(13)	1.400	1.394
C(4)-H(43)	–	1.083	1.085	1.084	1.085	C(12)-C(26)	1.400	1.394
C(5)-C(6)	1,391	1.405	1.408	1.411	1.449	N(19)-C(26)	1.376	1.388
C(5)-H(44)	–	1.084	1.086	1.085	–	N(19)-Zn	2.037	2.047
C(6)-H(45)	–	1.084	1.086	1.085	–			
N(7)-C(8)	1,330	1.328	1.330	1.335	1.334			
N(7)-C(14)	1,328	1.328	1.330	1.335	1.334			
N(9)-Zn	1,980	1.997	1.989	2.002	2.010			
N(9)-C(14)	1,373	1.370	1.373	1.387	1.387			
N(9)-C(15)	1,372	1.370	1.373	1.387	1.387			
N(10)-Zn	1,979	1.997	1.990	2.002	2.008			

Молекула фталоцианината цинка содержит 8 атомов азота, 32 атома углерода, 16 атомов водорода и 1 атом цинка и, следовательно, имеет 165 (3N-6) нормальных колебаний

$$\Gamma_{vib} = 8A_{2u}(ИК) + 56E_u(ИК) + 14A_{1g}(КР) + 14B_{1g}(КР) + 14B_{2g}(КР) + 26E_g(КР) + \\ + 13A_{2g} + 6A_{1u} + 7B_{1u} + 7B_{2u}.$$

Из них в инфракрасном спектре активны  $8A_{2u}$  и  $56E_u$ .

Рассчитанный ИК спектр молекулы фталоцианината цинка представлен на рис. 4.

Спектральная картина получена на основании вычисленных частот колебаний и интенсивностей в инфракрасном спектре с помощью разложения Лоренца с заданной полушириной  $48.5 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены частоты, разрешенные правилами отбора в ИК спектре, и вычисленные значения интенсивностей частот колебаний. Практически все частоты являются не характеристическими по форме, поэтому отнесение их к какому-либо конкретному типу колебаний затруднительно.

Приведенные в табл. 3 частоты нормальных колебаний модели отнести к определенному типу колебаний еще сложнее, так как колебания бензольных и пирольных колец в плоскости менее характеристичны за счет  $\pi$ -электронной делокализации.

Интересно проследить, как изменились частоты фталоцианината цинка при добавлении к нему бензольных колец. Частота колебаний, соответствующая выходу из плоскости атома металла  $A_{2U}$ , уменьшается на  $8.8 \text{ см}^{-1}$ . На  $9 \text{ см}^{-1}$  снижается частота куполообразного колебания молекулярного скелета. В то же время частота деформационных колебаний пирольных колец увеличивается на  $9 \text{ см}^{-1}$ . На  $4 \text{ см}^{-1}$  увеличиваются частоты валентных колебаний C-C связей в бензольных кольцах. А диапазон частот

валентных колебаний С-Н связей понижается примерно на  $10 \text{ см}^{-1}$  при переходе от молекулы фталоцианината цинка к модельной структуре.

В табл. 4 приведены рассчитанные частоты инфракрасного спектра и интенсивности для молекулы порфирина Zn(II) с отнесением по типу колебаний. Данные колебания также не являются характеристичными за счет сильной  $\pi$ -электронной стабилизации плоской структуры.

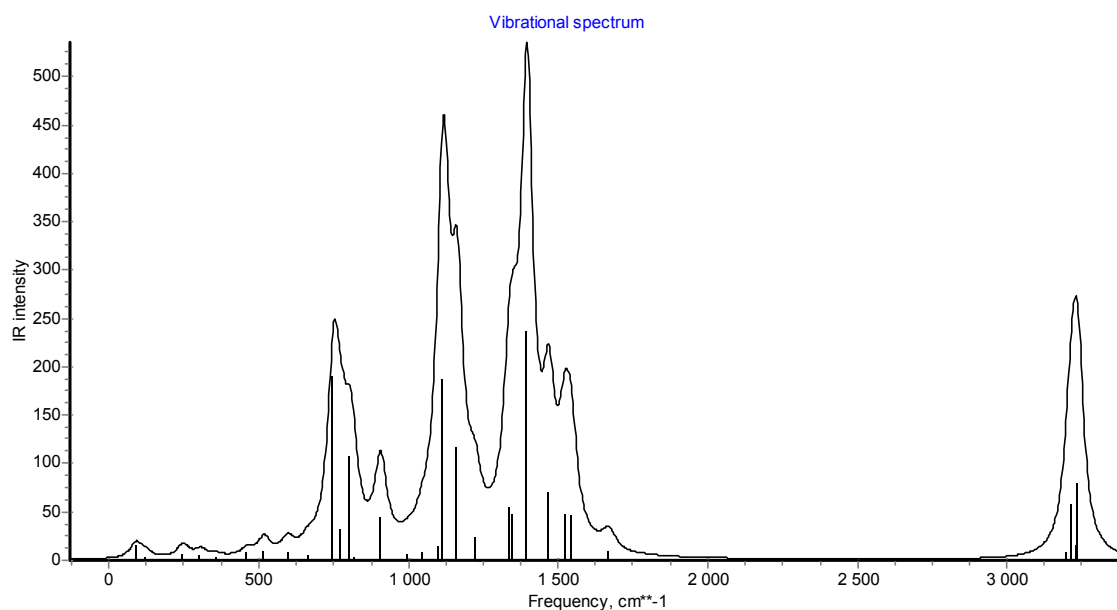
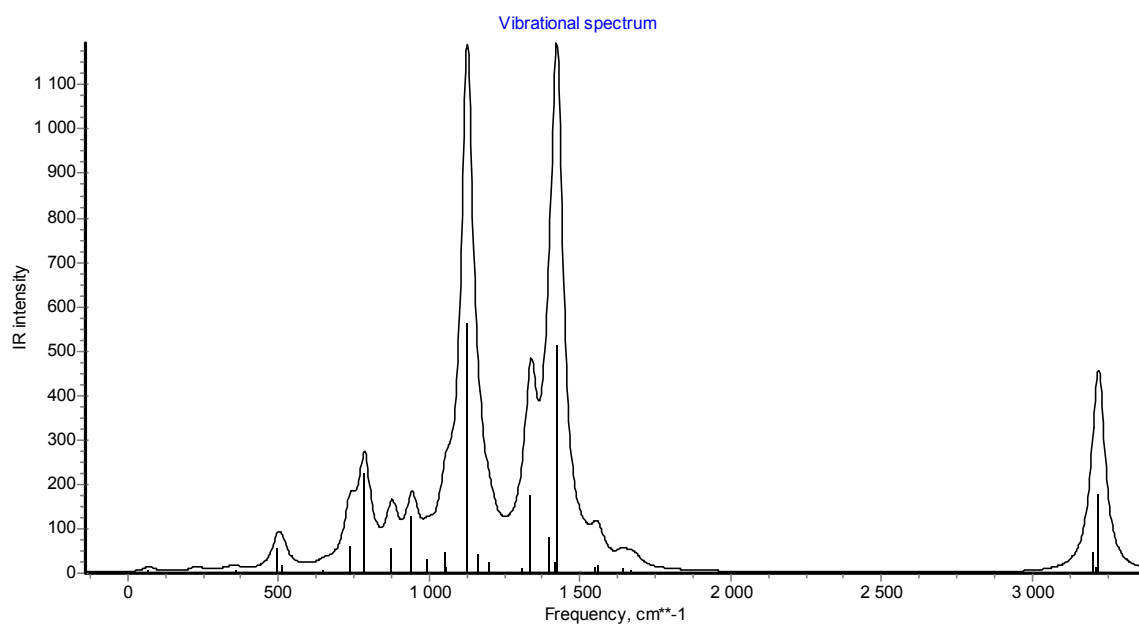


Рис. 4. Колебательный спектр  $\text{ZnC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$

Таблица 2. Частоты и интенсивности колебаний молекулы  $\text{ZnC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$

Эксперимент (Scheidt, Dow, 1977)	Симметрия	Частота ( $\text{см}^{-1}$ )	Интенсивность (относит. ед.)	Отнесение
	A2U	28.8	0.04	Куполообразные колебания скелета
	A2U	89.4	15.82	Выход из плоскости атома цинка
	EU	121.1 (2)	3.07	Колебания бензольных колец в плоскости
	EU	245.9 (2)	6.59	Колебания атома цинка в плоскости
	A2U	251.4	0.60	Выход из плоскости связей N-M и бензольных колец
	EU	305.3 (2)	4.09	Колебания связей M-N и бензольных колец в плоскости
	A2U	359.8	2.93	Колебания атомов азота с выходом из плоскости
438	A2U	460.1	7.56	Вход из плоскости атомов углеродов бензольного кольца
502	EU	516.5 (2)	9.11	Колебания в плоскости пирольных и бензольных колец
575	EU	595.7 (2)	7.38	Колебания в плоскости пирольных и бензольных колец
637	EU	663.4 (2)	4.86	Валентные колебания M-N и деформационные колебания в кольцах
728	A2U	749.7	191.10	Выход из плоскости всех атомов водорода и атомов азота вблизи цинка
752	EU	775.1 (2)	32.43	Деформационные колебания фталоцианинового ядра в плоскости
773	A2U	806.5	106.5	Колебания атомов водорода внешних колец
797	EU	821.4 (2)	3.97	Валентные колебания Zn-N и колебания в кольцах
888	EU	906.1 (2)	44.73	Деформационные колебания атомов азота

945	A2U	996.8	5.76	Неплоские колебания C-N
1002	EU	1046.1 (2)	7.81	Колебания C-N в плоскости
1060	EU	1100.5 (2)	14.57	Валентные колебания Zn-N, C-C в плоскости
1090	EU	1116.5 (2)	187.65	Валентные колебания C-N
1102	EU	1162.4 (2)	117.51	Колебания C-N в плоскости
1162	EU	1221.1 (2)	24.01	Колебания C-N в плоскости
1172	EU	1232.4 (2)	0.75	Колебания C-N в плоскости
1275	EU	1335.2 (2)	54.54	Валентные колебания Zn-N и C-N
1284	EU	1350.0 (2)	48.66	Маятниковые колебания C-N в плоскости
1332	EU	1395.4 (2)	236.35	Валентные колебания бензольных колец
1408	EU	1468.0 (2)	69.61	Валентные колебания C-N и маятниковые колебания C-N
1480	EU	1521.4 (2)	48.16	Валентные колебания C-N и маятниковые колебания C-N
	EU	1534.2 (2)	0.89	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
	EU	1543.9 (2)	46.38	Деформационные колебания C-N-C
1580	EU	1638.7(2)	1.18	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
1604	EU	1669.5 (2)	10.07	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
	EU	3199.0 (2)	8.13	Валентные колебания C-H
	EU	3214.4 (2)	57.41	Валентные колебания C-H
	EU	3231.2 (2)	16.57	Валентные колебания C-H
	EU	3235.8 (2)	80.45	Валентные колебания C-H

Рис. 5. Колебательный спектр  $ZnC_{48}N_8H_{24}$ 

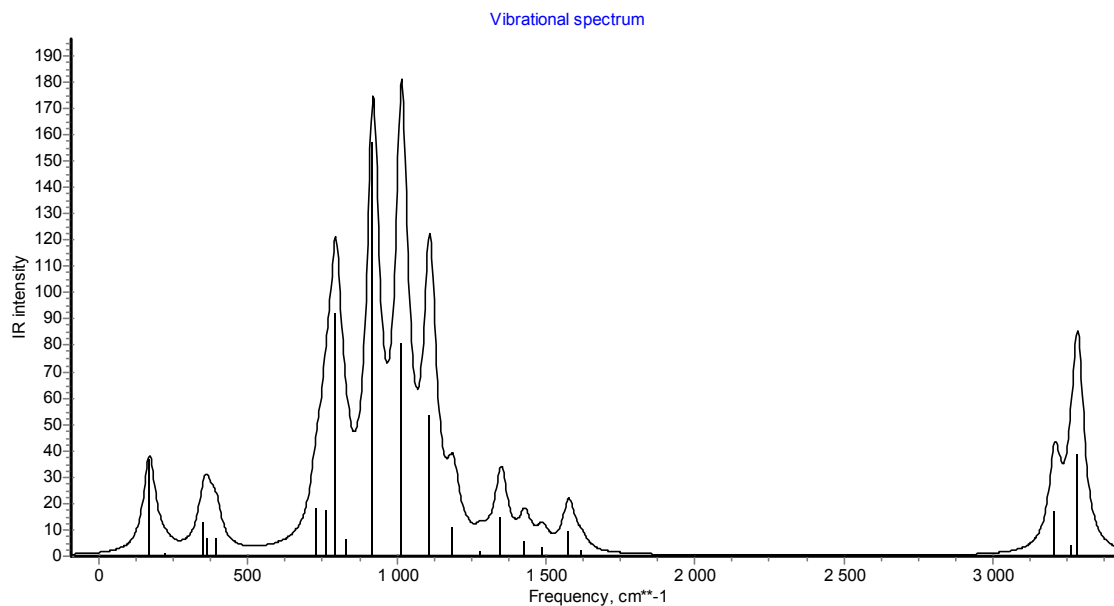
Из представленных таблиц видно, что все полученные частоты вещественные, что свидетельствует о достижении глобального энергетического минимума для всех исследованных структур. Таким образом, можно с уверенностью говорить о реальном существовании и возможности синтеза модельной структуры (рис. 2).

Необходимо отметить, что расчет колебательного спектра молекул требует больших затрат машинного времени и наличия значительных вычислительных ресурсов (оперативной и дисковой памяти). Из рассмотрения данных табл. 2, 3, 4 следует, что с помощью линейной интерполяции можно добиться практически полного совпадения рассчитанных и экспериментальных частот колебаний.

Таблица 3. Частоты и интенсивности колебаний молекулы  $ZnC_{48}N_8H_{24}$ 

Симметрия	Частота ( $cm^{-1}$ )	Интенсивность (относит. ед.)	Отнесение
A2U	19.0	0.22	Куполообразные колебания скелета
EU	63.5 (2)	1.68	Колебания бензольных колец в плоскости
A2U	70.6	8.57	Выход из плоскости атома цинка
A2U	144.2	2.80	Выход из плоскости связей N-M и бензольных колец
EU	227.9 (2)	5.15	Колебания атома цинка в плоскости
EU	240.1 (2)	0.15	Колебания атома цинка в плоскости
A2U	292.7	3.36	Колебания атомов азота с выходом из плоскости
EU	337.8 (2)	3.09	Крутильные колебания бензольных колец в плоскости
A2U	361.6	6.07	Вход из плоскости атомов азота и углеродов бензольных колец
A2U	437.6	0.17	Вход из плоскости атомов углеродов бензольных колец
A2U	497.0	56.74	Неплоские колебания C-H
EU	512.6 (2)	18.52	Искажение фталоцианинового ядра
EU	532.8 (2)	0.31	Валентные колебания связей Zn-N и деформационные углов CCC
EU	590.6 (2)	1.05	Деформационные колебания внешних бензольных колец
EU	650.7 (2)	5.38	Деформационные колебания бензольных колец
EU	737.5 (2)	58.89	Деформационные колебания фталоцианинового ядра
A2U	750.8	4.49	Выход из плоскости всех атомов водорода и атомов азота вблизи цинка
EU	770.7 (2)	0.49	Деформационные колебания бензольных колец
A2U	785.8	225.42	Колебания атомов водорода внешних колец
EU	819.7 (2)	2.14	Деформационные колебания углов CNC и NCN
EU	876.6 (2)	56.55	Сжатие пирольного кольца
A2U	942.9	126.61	Неплоские колебания C-H
EU	946.2 (2)	0.92	Искажение углов во внешних бензольных кольцах
A2U	995.8	33.84	Неплоские колебания C-H
EU	1055.1 (2)	47.69	Валентные колебания во внешних бензольных кольцах
EU	1057.2 (2)	14.97	Колебания скелета в плоскости
EU	1126.2 (2)	563.04	Валентные колебания C-N связей и C-H в плоскости
EU	1164.1 (2)	43.26	Колебания связей C-C и C-H в плоскости
EU	1199.5 (2)	24.18	Колебания связей C-H в плоскости
EU	1218.4 (2)	2.42	Колебания связей C-H в плоскости
EU	1252.7 (2)	3.64	Колебания C-C связей внутренних бензольных колец
EU	1272.9 (2)	3.63	Симметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1311.0 (2)	10.24	Антисимметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1337.4 (2)	174.27	Искажение угла C-N-C в пирольных кольцах
EU	1397.7 (2)	82.86	Антисимметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1418.1 (2)	25.02	Валентные колебания во внешних бензольных кольцах
EU	1424.2 (2)	514.63	Симметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1480.1 (2)	1.30	Антисимметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1507.0 (2)	3.09	Симметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1526.4 (2)	2.93	Симметричные маятниковые колебания C-H связей
EU	1552.2 (2)	14.45	Деформационные колебания C-N-C
EU	1563.2 (2)	19.14	Колебания бензольных колец в плоскости
EU	1642.8 (2)	11.51	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
EU	1673.5 (2)	8.77	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
EU	1689.1 (2)	4.23	Валентные колебания C-C в бензольных кольцах
EU	3189.5 (2)	2.66	Валентные колебания CH
EU	3194.5 (2)	0.69	Валентные колебания CH
EU	3209.0 (2)	45.33	Валентные колебания CH
EU	3217.0 (2)	14.55	Валентные колебания CH
EU	3218.5 (2)	0.01	Валентные колебания CH
EU	3224.3 (2)	178.92	Валентные колебания CH



Рис. 6. Колебательный спектр  $ZnC_{20}N_4H_{12}$ Таблица 4. Частоты и интенсивности колебаний молекулы  $ZnC_{20}N_4H_{12}$ 

Эксперимент ( <i>Gladkov et al.</i> , 1978)	Симметрия	Частота ( $cm^{-1}$ )	Интенсивность (относит. ед.)	Отнесение
	A2U	68.3	0.21	Куполообразные колебания скелета
	A2U	170.6	36.72	Колебание Zn с выходом из плоскости
	EU	224.9 (2)	1.07	Валентные колебания Zn-N
	A2U	351.2	12.68	Колебания с выходом из плоскости атомов N и C
	EU	363.9 (2)	6.81	Маятниковые колебания колец
	EU	393.6 (2)	6.83	Колебание скелета относительно связи Zn-N
699	A2U	731.3	18.14	Неплоские колебания скелета относительно Zn
739	EU	763.9 (2)	17.35	Деформационные колебания внешних C-C связей
765	A2U	796.2	92.23	Неплоские колебания C-N
799	EU	828.5 (2)	6.53	Валентные и деформационные колебания углеродного скелета
849	A2U	920.5	157.00	Неплоские колебания C-N
993	EU	1016.4 (2)	80.7201	Валентные колебания Zn-N
1019	EU	1041.4 (2)	0.6419	Деформационные колебания в плоскости ядра
1052	EU	1111.1 (2)	53.0814	Колебания C-N в плоскости
1151	EU	1189.3 (2)	11.3804	Колебания C-N и C-N в плоскости
	EU	1283.7 (2)	1.7084	Колебания C-N и C-N в плоскости
1299	EU	1350.6 (2)	14.486	Искажение углеродных связей в кольцах
1384	EU	1430.0 (2)	5.9465	Маятниковые колебания C-N в плоскости
1438	EU	1489.1 (2)	3.59	Валентные и деформационные колебания в кольцах
1517	EU	1577.3 (2)	9.40	Валентные колебания C-C
1558	EU	1620.5 (2)	2.05	Валентные колебания C-C
	EU	3208.2 (2)	17.24	Валентные колебания C-N
	EU	3261.8 (2)	4.38	Валентные колебания C-N
	EU	3284.9 (2)	38.87	Валентные колебания C-N

В табл. 5 представлены результаты, полученные при расчете фталоцианината цинка ( $ZnC_{32}H_{16}N_8$ ) в различных базисах, а так же с учетом распараллеливания и без него. Из таблицы видно, что при увеличении числа базисных функций от 6-31G к 6-311G(*d,p*), резко увеличивается время расчета

молекулы. В то же время, использование параллельных режимов вычислений в программе Gaussian позволяет существенно уменьшить расчетное время.

Таблица 5. Время расчета

Количество процессоров	Время	Базис	Энергия, а.е.
1	19 ч 3 мин 8 с	6-31G	-3445.8963
2	9 ч 54 мин 4 с	6-31G	-3445.8963
3	7 ч 41 мин 16 с	6-31G	-3445.8963
4	6 ч 29 мин 27 с	6-31G	-3445.8963
1	1 д 3 ч 2 мин 49 с	6-31G (d,p)	-3446.3920
1	2 д 23 ч 24 мин 26 с	6-311G (d,p)	-3446.9161

## 5. Заключение

В целом в рамках метода функционала электронной плотности B3LYP 6-31G были рассчитаны молекулярные структуры фталоцианината цинка, его производной и порфирина Zn(II). Результаты расчета хорошо согласуются с известными экспериментальными значениями длин связей и углов. Увеличение размеров молекулы меняет спектральную картину, в ИК спектре появляются дополнительные частоты, изменяется положение и интенсивность однотипных колебаний.

Проведенные расчеты показывают, что методом функционала электронной плотности с помощью предложенной методики можно прогнозировать физико-химические характеристики веществ, в частности ИК спектр поглощения в зависимости от их молекулярной структуры. Несмотря на то, что все частоты колебаний не характеристичны по частоте и по форме, представленное в работе отнесение их по типу колебаний позволяет экспериментаторам идентифицировать частоты колебаний при исследовании спектров аналогичных соединений и наноструктур на их основе. Это является актуальным в свете бурного развития нанотехнологий. В дальнейшем, можно исследовать наноструктуры более сложного вида и их свойства.

## Литература

- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v.98, p.5648-5652, 1993.
- Berkowitz J. Photoelectron spectroscopy of phthalocyanine vapors. *J. Chem. Phys.*, v.70, p.2819-2828, 1979.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. GAUSSIAN 03, Rev. B.05. *Pittsburgh PA: Gaussian*, 596 p., 2003.
- Gladkov L.L., Gradyushko A.T., Shulga A.M., Solovyov K.N., Starukhin A.S. Experimental and theoretical investigation of infrared spectra of porphyrin, its deuterated derivatives and their metal complexes. *J. Mol. Struct.*, v.47, p.463-493, 1978.
- Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to density functional theory. *Weinheim, Wiley-VCH*, 293 p., 2002.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*, v.37, p.785-789, 1988.
- Nobuyuki M., Masafumi A., David A. Density functional theory prediction of the second-order hyperpolarizability of metalloporphyrins. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.7698-7706, 1995.
- Scheidt W., Dow W. Molecular stereochemistry of phthalocyanatozinc(II). *J. Amer. Chem. Soc.*, v.99, p.1101-1105, 1977.
- Strenalyuk T., Samdal S., Volden H. Molecular structures of phthalocyaninatozinc and hexadecafluorophthalocyaninatozinc studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. A.*, v.111, p.12011-12018, 2007.
- Семенов С.Г., Бедрина М.Е. Высокосимметричные фталоцианинаты и перфторфталоцианинаты: квантовохимическое исследование. *Журн. общ. химии*, т.79, с.1382-1389, 2009.
- Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. *Под ред. С.А. Бразовского. М., Мир*, 342 с., 1988.