

ИНФОРМАТИКА

УДК 539.194

MSC 81Q05

Сравнительный анализ расчетных методов электронной спектроскопии*Т. А. Андреева*¹, *М. Е. Бедрина*¹, *Д. А. Овсянников*²¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

Для цитирования: *Андреева Т. А., Бедрина М. Е., Овсянников Д. А.* Сравнительный анализ расчетных методов электронной спектроскопии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2019. Т. 15. Вып. 4. С. 518–528. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.408>

Проанализированы возможности метода функционала электронной плотности DFT с гибридными функционалами B3LYP и M06-HF с различными базисными функциями для расчета электронных спектров молекул. Показано, что конкретный вид базисных функций 6-31G, cc-PVDZ, 6-311++G** существенно не влияет на значение полосы длинноволнового перехода в электронном спектре поглощения 3,6-диамино-N-метилфталимида. Выбор гибридного потенциала в методе нестационарной теории функционала плотности TD-DFT и особенно использование схемы конфигурационного взаимодействия CIS приводят к заметным различиям в вычисленных значениях полосы ($\pi - \pi^*$)-перехода. Для всех остальных переходов изменения не так значительны. Структура вещества однозначно определяет картину спектра. Рассчитаны электронные спектры десяти соединений — замещенных фталимида разными методами в базисе 6-31G. При сопоставлении результатов расчетов этих соединений методом TD-DFT и методом CIS, включающим однократно-возбужденные состояния, можно сделать вывод о том, что наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается при использовании метода CIS и базиса 6-31G.

Ключевые слова: метод функционала плотности, базисные функции, TD DFT, CIS, электронные спектры, фталимиды.

Введение. Методы квантовой механики, базирующиеся на теории Хартри–Фока и теории функционала электронной плотности, могут дать точный ответ о геометрическом строении, энергетических характеристиках и свойствах исследуемого вещества. Современные методы квантовой химии позволяют описать структурные,

физико-химические, спектроскопические свойства систем с точностью, сравнимой с данными экспериментальных методов. Колебательные спектры молекул являются важной характеристикой вещества, они дают возможность идентифицировать молекулярные структуры. Полный набор найденных колебательных частот необходим для определения термодинамических функций. Электронные спектры в видимой и ультрафиолетовой областях спектра широко используются для идентификации химических соединений и контроля за протеканием химических реакций. Исследование электронных переходов и влияние на них изменения структуры молекул актуально в связи с изучением фотохимических процессов, разработкой новых оптически-прозрачных материалов, при изготовлении красителей, а также в лазерной технике. Однако именно при описании спектральных характеристик вещества возможности квантовохимических методов не так однозначны и требуют дополнительного изучения. На результаты расчета спектров влияет как выбор метода, так и использование конкретных базисных функций. Для вычисления электронных спектров поглощения и спектров люминесценции наиболее часто применяются модификации современного квантовохимического метода нестационарной теории функционала плотности TD DFT [1]. Обменно-корреляционный функционал LC-BLYP в рамках TD DFT дает хорошие результаты при описании энергий возбужденных состояний и сил осцилляторов [2, 3]. Показано, что одними из самых удачных сочетаний выбора функционала метода и базисных функций являются гибридный трехпараметрический потенциал B3LYP и валентно-расщепленный базис 6-31G [4]. В настоящей статье проанализированы возможности метода функционала электронной плотности при интерпретации электронных спектров поглощения в сочетании с определенными базисными наборами. Кроме того, проводится сравнение метода TD DFT с методом конфигурационного взаимодействия однократно возбужденных состояний CIS [5].

Математическая модель. В методах DFT центральной физической величиной является электронная плотность ρ , зависящая от координат всех электронов, составляющих систему. Для одного электрона $\rho_i = (|\varphi_i(\mathbf{r})|)^2$, а электронная плотность, создаваемая всеми электронами молекулы, определяется как

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

где φ_i — волновые функции электрона. Электронная плотность измеряема в отличие от волновой функции. Помимо этого электронная плотность — это функция от трех координат при любом числе электронов в молекуле, тогда как волновая функция N -электронной системы зависит от $3N$ координат электронов. В соответствии с теоремой Хоэнберга и Кона [6] энергия основного состояния молекулы описывается функционалом электронной плотности $E_{\text{total}}(\rho)$, и энергия минимальна, если ρ есть точная электронная плотность основного состояния. Полную энергию квантовой системы в приближении Борна—Оппенгеймера можно представить в виде

$$E_{\text{total}} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn},$$

где T — кинетическая энергия электронов; энергия притяжения электронов к ядрам E_{ne} , энергия отталкивания электронов J и обменная энергия K выражаются через электронную плотность; энергия межъядерного отталкивания E_{nn} постоянна. Пусть каждый электрон движется в эффективном одночастичном потенциале:

$$v_{HF} = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|},$$

здесь первое слагаемое правой части описывает потенциал ядра с зарядом Z в атомных единицах, а второе — потенциал, создаваемый остальными электронами с плотностью $\rho(r)$. Функционал Кона—Шэма можно записать следующим образом:

$$E_{KS}(\rho) = T_S(\rho) + V_{HF}(\rho) + V_{\text{ext}}(\rho) + V_{XC}(\rho),$$

где первое слагаемое $T_S(\rho)$ — кинетическая энергия независимых электронов с плотностью $\rho(r)$, соответствующей энергии основного состояния; V_{ext} характеризует внешний потенциал. Варьируя данный функционал и учитывая условие нормировки, при введении множителя Лагранжа $\varepsilon_{j\sigma}$ приходим к уравнению Кона—Шэма для пространственно-спиновых орбиталей [7]

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{j\sigma}\psi_{j\sigma}(r).$$

Потенциал Кона—Шэма определяется выражением

$$v_{KS}(r) = v_{\text{ext}}(r) + v_{HF}(r) + v_{XC}(r).$$

Для точного решения многоэлектронной задачи с помощью уравнения Кона—Шэма необходимо найти обменно-корреляционный потенциал $v_{XC}(r)$. Сложность заключается в том, что конкретная форма потенциала до сих пор не определена, потому необходимо дать его приближенное описание и вычислять численно [8]. DFT-методы различаются друг от друга формой функционала $E_{XC}(\rho)$, а также наличием различных подгоночных параметров [9]. Как правило, функционал E_{XC} разделяют на обменный E_X и корреляционный E_C :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_X(\rho(r))dr + \int \rho(r)\varepsilon_C(\rho(r))dr.$$

Существует несколько известных форм для функционалов E_X и E_C . В последнее время получили развитие гибридные методы. Примером гибридного функционала служит корреляционный обменный функционал B3LYP [10]

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1 - \alpha)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b\Delta E_X^{\text{B88}} + (1 - c)E_C^{\text{VWN}} + c\Delta E_C^{\text{LYP}},$$

здесь E_X^{LSDA} — энергия обмена с использованием приближения локальной спиновой плотности; E_X^{B88} — трехпараметрический функционал Бекке метода градиентной коррекции; E_X^{HF} — хартри-фоковская энергия обмена; E_C^{LYP} — один из наиболее популярных корреляционных функционалов, предложенный Ли, Янгом и Парром; a , b и c — константы, подобранные по экспериментальным данным для сравнительно простых химических соединений. Недавно предложенные гибридные мета-функционалы M06 и M06-HF специально калиброваны таким образом, чтобы хорошо описывать слабые взаимодействия и возбужденные состояния [11, 12]:

$$E_X^{\text{M06}} = \sum_{\sigma} \int (F_{X_{\sigma}}^{\text{PBE}}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{X_{\sigma}}^{\text{LSDA}}h_X(x_{\sigma}, z_{\sigma}))dr,$$

где $F_{X_{\sigma}}^{\text{PBE}}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma})$ — плотность энергии обмена, определенная методом PBE [13]; $f(w_{\sigma})$ — функция спиновой плотности; $\varepsilon_{X_{\sigma}}^{\text{LSDA}}$ — локальное приближение спиновой плотности.

Гибридные обменно-корреляционные функционалы энергии в общем виде можно записать так:

$$E_{XC}^{\text{hyb}} = \frac{X}{100} E_X^{\text{HF}} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}},$$

здесь X — процент хартри-фоковского взаимодействия в функционале, E_X^{DFT} — локальная DFT-энергия обмена и E_C^{DFT} — локальная DFT-энергия корреляции. Тогда

$$E_{XC}^{\text{M06-HF}} = E_{XC}^{\text{M06}} + E_X^{\text{HF}}.$$

Нестационарная теория функционала плотности (TD-DFT) основывается на том, что возбужденные состояния определяются вычислением линейного отклика системы на малые изменения внешнего потенциала, т. е. сводится к уравнениям метода теории отклика [3,7]

$$(A - B)^{1/2}(A + B)(A - B)^{1/2}F_i = \zeta_1^2 F_i,$$

в которых ζ_1 — i -я энергия возбуждения, F_i — соответствующая функция отклика, а A и B — матрицы, определяемые разностями кон-шэмовских орбитальных энергий и интегралами, включающими вторые вариационные производные обменно-корреляционного функционала E_{XC} . Метод конфигурационного взаимодействия (CI) заключается в том, что волновая функция Ψ записывается в виде линейной комбинации полученных волновых функций (слэйтеровских детерминантов), определяющих набор различных конфигураций нахождения электронов на основных и виртуальных уровнях. Метод CIS (Configuration Interaction Singles) включает только однократно-возбужденные состояния:

$$\Psi_{\text{CIS}} = A_0 \Psi_0 + \sum_i \sum_a^{\text{зан вирт}} A_i^a \Psi_i^a,$$

т. е. детерминанты Ψ_i^a , включенные с коэффициентом A_i^a в полную волновую функцию, генерируются путем переноса электрона с занятой орбитали i на виртуальную орбиталь a . Конфигурационное взаимодействие при включении в него только однократно-возбужденных конфигураций не влияет на энергию основного состояния системы. Несмотря на то, что метод CIS не дает улучшения расчета корреляционной энергии по сравнению с методом Хартри—Фока, его удобно применять при определении возбужденных состояний и такой важной физико-химической характеристики вещества как электронный спектр поглощения молекулы. Для упрощения расчетов без особого ущерба можно искусственно ограничить число учитываемых конфигураций, задавая определенное число занятых и виртуальных орбиталей. Интенсивность интегральных полос поглощения в электронном спектре зависит от силы осциллятора:

$$f = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \gamma d\nu^*,$$

где γ — коэффициент экстинкции; ν^* — частота, выраженная в волновых числах.

Чтобы проверить возможности методов TD-DFT и CIS в сочетании с различными базисами, были получены электронные спектры поглощения хорошо изученных экспериментально в газовой фазе метил- и аминзамещенных фталимидов.

Для всех соединений путем оптимизации геометрии были определены равновесные структуры с минимальными значениями полных энергий. Достоверность найденного минимума энергии на потенциальной поверхности контролировалась отсутствием мнимых частот в колебательном спектре. При вычислении электронных спектров учитывалось возбуждение электронов с шести занятых на шесть виртуальных уровней.

В табл. 1 приведены результаты расчетов 3,6-диамино-N-метилфталимида (рис. 1) методом TD-DFT с гибридными потенциалами B3LYP, M06-HF с базисными функциями 6-31G, 6-311++G**, cc-pVdZ. Из нее видно, что на частоту полосы поглощения в электронном спектре практически не влияет конкретный вид базисных функций, но полоса длинноволнового перехода существенно зависит от выбора потенциала метода DFT. Тем не менее общая картина спектра с распределением частот и интенсивностей сохраняется.

Таблица 1. Расчет методом TD-DFT 3,6-диамино-N-метилфталимида с гибридными потенциалами B3LYP, M06-HF и базисными функциями 6-31G, 6-311++G, cc-pVdZ**

B3LYP 6-31G		B3LYP 6-311++G**		B3LYP cc-pVdZ		M06-HF 6-31G		M06-HF 6-311++G**		M06-HF cc-pVdZ	
ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f
440.7	0.14	449.4	0.13	447.4	0.16	359.1	0.20	377.2	0.19	372.3	0.18
329.8	0	326.9	0	329.8	0	318.7	0	309.9	0	316.3	0
314.1	0	318.8	0	313.8	0	290.7	0	282.7	0	287.8	0
288.1	0	287.5	0	288.3	0	256.6	0	272.9	0	262.5	0
265.6	0	286.5	0	268.1	0	228.7	0.1	270.7	0.03	235.8	0.1
244.2	0.24	276.4	0.04	246.2	0.19	197.6	0.77	258.7	0	203.1	0
235.9	0.09	273.7	0.01	236.6	0.13	189.8	0.08	245.2	0.11	202.9	0
225.2	0.01	253.9	0	228.9	0.01	182.1	0	235.2	0	199.2	0.69

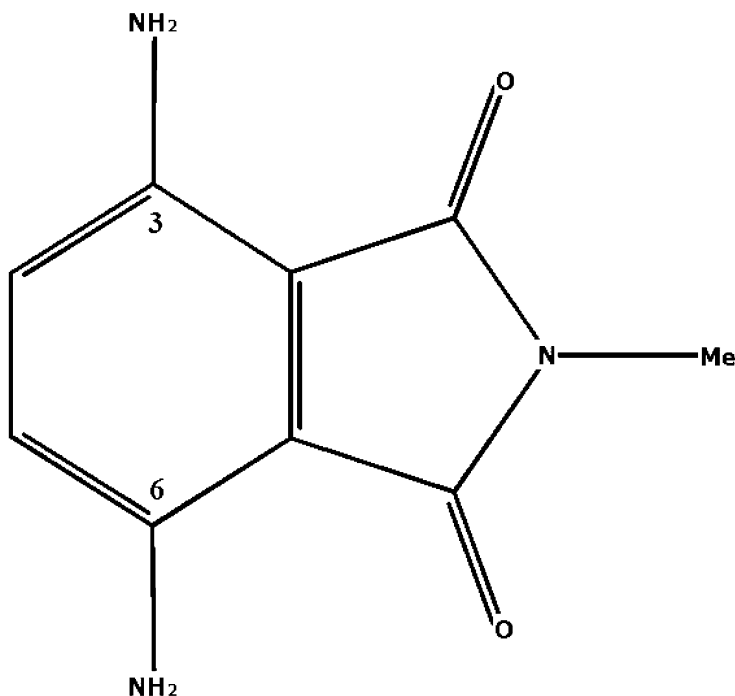


Рис. 1. 3,6-диамино-N-метилфталимид

В табл. 2 сравниваются результаты расчетов электронных спектров поглощения 3,6-диамино-N-метилфталимида методом CIS и методом TD-DFT с теми же гибридными потенциалами B3LYP, M06-HF и валентно-расщепленным базисом 6-31G. Длинноволновая полоса в спектре характеризует ($\pi - \pi^*$)-переход с высшей занятой молекулярной орбитали (№ 50) на низшую свободную (№ 51). Частоты длинноволновой полосы поглощения и вычисленные интенсивности существенно меняются при использовании различных методов. Для всех остальных переходов изменения не так значительны. Тем не менее переходы между одноэлектронными уровнями, соответствующие конкретной частоте, всегда одни и те же.

В табл. 2 также приведены ширина энергетической щели между занятыми и свободными орбиталями и дипольные моменты, которые одинаковы для одних и тех же гибридных потенциалов. Очевидно, что ширина энергетической щели не совпадает с частотой длинноволнового перехода. Дипольный момент направлен от гетероциклического азота к центру молекулы.

Таблица 2. Длины волн, силы осцилляторов, электронные переходы, ширина энергетической щели (Δ , эВ) и дипольные моменты (D , Д) для 3,6-диамино-N-метилфталимида

CIS B3LYP/6-31G		CIS M06-HF/6-31G		TD-DFT B3LYP/6-31G		TD-DFT M06-HF/6-31G	
ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f	ν , нм	f
400.4 (3.0964 эВ) 50–51	0.226	393.5 (3.1509 эВ) 50–51	0.235	440.7 (2.813 эВ) 50–51	0.138	430.5 (2.88 эВ) 50–51	0.147
328.9 48–51	0	324.7 48–51	0	329.9 48–51	0	326.3 48–51	0
310 49–51	0	304.4 49–51	0.006	314.3 49–51	0.006	308.8 49–51	0.004
287.5 45–51	0	284.3 45–51	0	288.2 45–51	0	285.4 45–51	0
261.7 46–51 47–51 50–52	0.003	255.2 46–51 47–51 50–52	0.003	265.6 46–51 47–51 50–52	0.006	259.9 46–51 47–51 50–52	0.006
233.7 46–51 47–51 49–53 50–52 50–56	0.347	228.5 46–51 47–51 49–53 50–52 50–56	0.327	244.2 46–51 47–51 49–53 50–52 50–56	0.238	239.1 46–51 47–51 49–53 50–52 50–56	0.288
$\Delta = 3.0570$		$\Delta = 3.4874$		$\Delta = 3.0570$		$\Delta = 3.4874$	
$D = 4.0993$		$D = 4.1907$		$D = 4.0993$		$D = 4.1907$	

В табл. 3 приведены частоты длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах, рассчитанных двумя разными методами (TD-DFT и CIS) для всех исследованных замещенных фталимида, с использованием гибридных потенциалов B3LYP и M06-HF в базисе 6-31G. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными значениями, полученными при измерении спектров соединений в газовой фазе, свидетельствует о хорошем совпадении вычисленных и экспериментально найденных частот [14]. Можно говорить, что наилучшее совпадение практически для всех соеди-

нений достигается при применении метода конфигурационного взаимодействия CIS с гибридным потенциалом B3LYP.

Таблица 3. Длинноволновая полоса ($\pi - \pi^*$)-перехода (ν , нм), рассчитанная методом TD DFT и CIS для замещенных фталимидов

Вещество	CIS B3LYP	TD B3LYP	CIS M06-HF	TD M06-HF	Эксперимент [14]
3-амино-6-амино- N-метилфталимид	400.41	440.7	393.49	430.5	409.8
3-метиламино- 6-метиламино-N-метилфталимид	428.1	473.05	419.55	460.61	448.4
3-метиламино- 6-амино-N-метилфталимид	412.01	453.67	403.95	442.09	431.0
3-метиламино- 6-аминофталимид	411.26	453.52	403.31	442.01	429.2
3-амино- 6-аминофталимид	399.92	440.86	393.17	430.87	409.8
3-фениламино- 6-амино-N-метилфталимид	470.93	493.99	436.5	479.43	429.2
3-диметиламино- 6-метиламино-N-метилфталимид	445.91	492.92	436.5	479.43	446.3
3-диметиламино- 6-амино-N-метилфталимид	430.82	474.32	421.92	461.75	431.0
3-диметиламино- 6-аминофталимид	430.15	474.38	421.37	461.9	429.2
3-диэтиламино- 6-амино-N-этилфталимид	438.22	474.99	428.42	462.31	429.2

На рис. 2 представлен вычисленный теоретически спектр 3,6-диамино-N-метилфталимида.

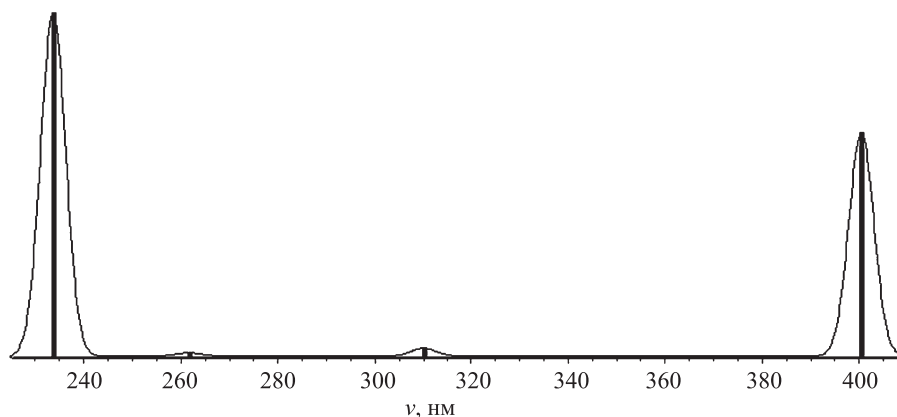


Рис. 2. Электронный спектр 3,6-диамино-N-метилфталимида, рассчитанный методом CIS с гибридным потенциалом B3LYP

В случае 3-фениламино-6-амино-N-метилфталимида (рис. 3) совпадение с экспериментом для метода CIS с гибридным потенциалом B3LYP несколько хуже, расчетное значение 470.9 нм отличается от экспериментального 429.2 нм на 41.7 нм, но тот же метод CIS с потенциалом M06-HF дает близкую к эксперименту расчетную величину 436.5 нм.

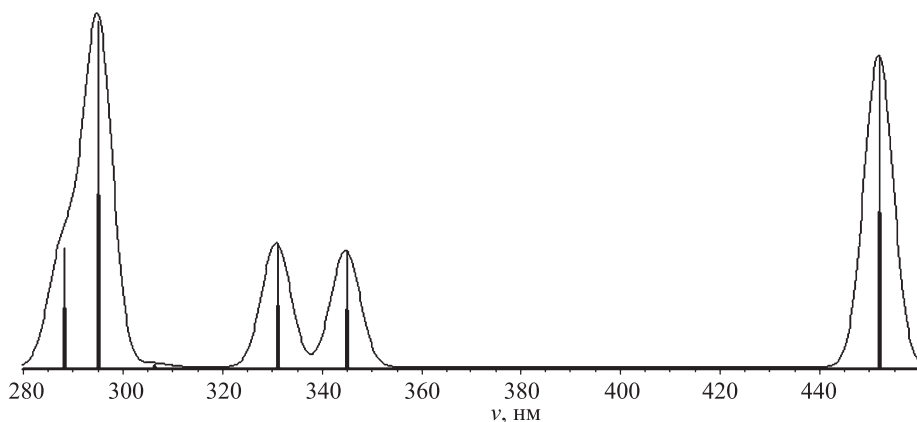


Рис. 3. Электронный спектр 3-фениламино-6-амино-N-метилфталимида, рассчитанный методом CIS с гибридным потенциалом M06-HF

Картины спектров различаются для каждого из исследованных соединений по числу полос и интегральной интенсивности, но относительное положение полос и интенсивностей сохраняется при использовании метода как CIS, так и TD-DFT с различными гибридными потенциалами и в разных базисах [15, 16]. Рассчитанные значения частоты длинноволновой полосы при замещении атома водорода метильной группой не изменяются, как и в экспериментальном спектре. Это подтверждается всеми рассмотренными методами. Следует отметить, что полумпирический метод CNDO/S2, который, как известно, достаточно хорошо интерпретирует спектральные характеристики, для 3,6-амино-фталимида и 3,6-диамино-N-метилфталимида также дает почти одинаковые значения 417 и 418 нм соответственно [17] вместо полученных экспериментально 409 нм.

Заключение. Расчет электронных спектров поглощения метил- и аминозамещенных фталимида в рамках методов функционала электронной плотности TD DFT и CIS с гибридными потенциалами B3LYP, M06-HF в разных базисах однозначно передает общую картину спектральной кривой и отнесение частот к переходам между электронными уровнями. Однако вычисленные частоты отличаются при применении разных методов. Наилучшее совпадение расчетных длинноволновых полос поглощения с экспериментом в газовой фазе наблюдалось при использовании метода CIS с гибридным потенциалом B3LYP в базисе 6-31G. Показано, что различные базисы не оказывают существенного влияния на величину длинноволновой полосы поглощения. Также к смещению этой полосы не приводит замещение атома водорода метильной группой.

Литература

1. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. Second ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 306 p.
2. Юренев П. В., Щербинин А. В., Степанов Н. Ф. Применимость методов TD-DFT для расчета электронного спектра поглощения гексаамминорутения (II) в водном растворе // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 1. С. 44–48.
3. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S. A long-range-corrected time-dependent density functional theory // The Journal of Chemical Physics. 2004. Vol. 120. P. 8425.
4. Maslov V. Interpretation of the electronic spectra of phthalocyanines with transition metals

from quantum-chemical calculations by the density functional method // *Optics and Spectroscopy*. 2006. Vol. 101. N 6. P. 853–861.

5. *Safonov A., Bagaturyants A., Sazhnikov V.* Assessment of TDDFT- and CIS-based methods for calculating fluorescence spectra of (dibenzoylmethanato)boron difluoride exciplexes with aromatic hydrocarbons // *Journal of Molecular Modeling*. 2017. Vol. 164. N 23. P. 164–167.

6. *Kohn W., Becke A. D., Parr R. G.* Density functional theory of electronic structure // *Journal of Physical Chemistry*. 1996. Vol. 100. N 31. P. 12974–12980.

7. *Kohn W., Sham L.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133–A1138.

8. *Perdew J. P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Physical Review*. 1992. Vol. B45. P. 13244–13249.

9. *Becke A. D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour // *Physical Review A*. 1988. Vol. 38. P. 3098–3100.

10. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*. 1988. Vol. 37. N 2. P. 785–789.

11. *Zhao Y., Truhlar D.* The M06 suite of density functional for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functional and systematic testing of four M06-class functional and 12 other functional // *Theoretical Chemistry Accounts*. 2008. Vol. 120. N 1–3. P. 215–241.

12. *Zhao Y., Truhlar D.* Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states // *Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 110. N 49. P. 13126–13130.

13. *Adamo C., Barone V.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158–6170.

14. *Веселова Т. В., Викторова Е. Н., Клочков В. П., Макушенко А. М., Резникова И. И., Столбова О. В.* Спектральные и люминесцентные свойства фталимидов в парах и растворах // *Оптика и спектроскопия*. 1995. Т. 79. № 1. С. 60–76.

15. *Андреева Т. А., Бедрина М. Е.* Влияние гибридных потенциалов метода DFT на результаты исследования жидкокристаллической фазы вещества // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 10. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2015. Вып. 1. С. 16–25.

16. *Андреева Т. А., Бедрина М. Е.* Зависимость результатов расчета по методу функционала электронной плотности от способа представления волновой функции // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2018. Т. 14. Вып. 1. С. 52–59.

17. *Аристов А. В., Семенов С. Г.* Квантовомеханическая интерпретация электронных спектров аминофталимидов в газовой фазе и в растворах // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1984. Т. 28. № 6. С. 713–717.

Статья поступила в редакцию 9 сентября 2019 г.

Статья принята к печати 7 ноября 2019 г.

Контактная информация:

Андреева Татьяна Анатольевна — канд. физ.-мат. наук, доц.; t.a.andreeva@spbu.ru

Бедрина Марина Евгеньевна — д-р физ.-мат. наук, доц.; m.bedrina@spbu.ru

Овсянников Дмитрий Александрович — студент; d-ovs@yandex.ru

Comparative analysis of calculation methods in electron spectroscopy

*T. A. Andreeva*¹, *M. E. Bedrina*¹, *D. A. Ovsyannikov*²

¹ St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² St. Petersburg State University of industrial technologies and design, 18, Bolshaya Morskaya ul., St. Petersburg, 191186, Russian Federation

For citation: Andreeva T. A., Bedrina M. E., Ovsyannikov D. A. Comparative analysis of calculation methods in electron spectroscopy. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2019, vol. 15, iss. 4, pp. 518–528. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.408> (In Russian)

The possibilities of the electron density functional method DFT with hybrid functionals B3LYP and M06-HF with various basis sets for calculating the electronic spectra of molecules were analyzed. It was shown that the specific form of the basis sets 6-31G, cc-PVDZ, 6-311 ++ G ** are not significantly influence on the value of the long-wave transition band in the electronic absorption spectrum of 3,6-diamino-N-methyl phthalimide. The choice of the hybrid potential in the method of the non-stationary theory of the TD-DFT density functional and especially using CIS configuration interaction scheme leads to noticeable differences in the calculated values of the ($\pi - \pi^*$)-transition band. For all other transitions, the changes were not so significant. The electronic spectra of ten compounds — substituted phthalimide were calculated by different methods using the 6-31G basis set. The structure of a substance uniquely determines the spectrum pattern. Comparing results of calculations of these compounds by the TD-DFT method and the CIS method, which includes single-excited states, we concluded that the best agreement with the experiment is observed using the CIS method and the 6-31G basis set.

Keywords: density functional theory, basis functions, TD-DFT, CIS, electronic spectra, phthalimides.

References

1. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. Second ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH Press, 2001, 306 p.
2. Yurenev P. V., Shcherbinin A. V., Stepanov N. F. Primenimost' metodov TD-DFT dlya rascheta elektronogo spektra pogloschenia geksaamminorutenia (II) v vodnom rastvore [The applicability of TD-DFT methods to calculations of the electronic absorption spectrum of hexaamminoruthenium (II) in aqueous solution]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2010, vol. 84, no. 1, pp. 44–48. (In Russian)
3. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, vol. 120, pp. 8425.
4. Maslov V. Interpretation of the electronic spectra of phthalocyanines with transition metals from quantum-chemical calculations by the density functional method. *Optics and Spectroscopy*, 2006, vol. 101, no. 6, pp. 853–861.
5. Safonov A., Bagaturyants A., Sazhnikov V. Assessment of TDDFT- and CIS-based methods for calculating fluorescence spectra of (dibenzoylmethanato)boron difluoride exciplexes with aromatic hydrocarbons. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, vol. 164, no. 23, pp. 164–167.
6. Kohn W., Becke A. D., Parr R. G. Density functional theory of electronic structure. *Journal Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no. 31, pp. 12974–12980.
7. Kohn W., Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138.
8. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review*, 1992, vol. B45, pp. 13244–13249.
9. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review A*, 1988, vol. 38, pp. 3098–3100.
10. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789.
11. Zhao Y., Truhlar D. The M06 suite of density functional for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functional and systematic testing of four M06-class functional and 12 other functional. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, vol. 120, no. 1–3, pp. 215–241.
12. Zhao Y., Truhlar D. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110, no. 49, pp. 13126–13130.
13. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, no. 13, pp. 6158–6170.
14. Veselova T., Viktorova E., Klochkov V., Makushenko A., Reznikova I., Stolbova O. V. Spektral'nye i luminescentnyye svoystva ftalimidov v parah i rastvorah [Spectral and luminescent properties of phthalimides in vapors and solutions]. *Optics and Spectroscopy*, 1995, vol. 79, no. 1, pp. 60–76. (In Russian)
15. Andreeva T. A., Bedrina M. E. Vliyanie gibridnyh potentsialov metoda DFT na rezul'taty issledovaniya zhidkokristallicheskoy fazy veschestva [The influence of hybrid potentials of the DFT method

on the results of study of liquid crystal phase of a substance]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 10. Applied Mathematics. Computer Science. Control processes*, 2015, iss. 1, pp. 16–25. (In Russian)

16. Andreeva T. A., Bedrina M. E. Zavisimost' rezul'tatov rascheta po metodu funktsionala elektronnoi plotnosti ot sposoba predstavleniia volnovoi funktsii [Dependence of calculation results on the density functional theory from the means of presenting the wave function]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control processes*, 2018, vol. 14, iss. 1, pp. 52–59. (In Russian)

17. Aristov A. V., Semenov S. G. Kvantomehanicheskaia interpretatsia elektronnykh spektrov aminoftalimidov v gazovoi faze i v rastvorah [Quantum-chemical interpretation of the electronic spectra of aminophthalimides in the gaseous phase and in solution]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1984, vol. 28, no. 6, pp. 713–717. (In Russian)

Received: September 09, 2019.

Accepted: November 07, 2019.

Author's information:

Tatiana A. Andreeva — PhD in Physics and Mathematics, Associated Professor; t.a.andreeva@spbu.ru

Marina E. Bedrina — Dr. Sci. in Physics and Mathematics, Associated Professor; m.bedrina@spbu.ru

Dmitry A. Ovsyannikov — Student; d-ovs@yandex.ru