

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ Me-ПОРФИРИНОВ**

Игнатова Н.Ю.

Научный руководитель - к.ф.-м.н., доцент Кузубов А.А.

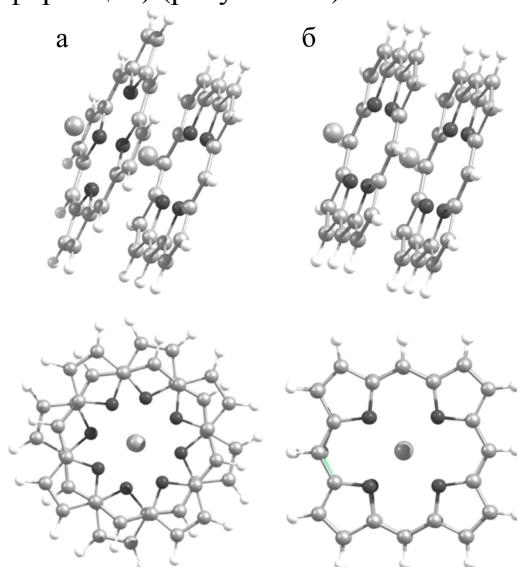
Сибирский федеральный университет

Биологические системы, такие как порфирины, часто самоорганизуются в наноразмерные суперструктуры, которые обладают интересными оптическими и электронными свойствами. При этом они формируют класс безопасных для окружающей среды материалов, доступных в большом количестве в природе. Их структура открывает большую область для различных молекулярных разработок, благодаря возможности варьирования как лиганда, так и центрального иона металла, входящего в координационную сферу макрогетероцикла, формируя таким образом структуры с интересными физическими свойствами.

Интересной является возможность производных порфирина агрегироваться в стопки или столбики, в которых гетероциклы порфирина располагаются параллельно или почти параллельно друг другу. В настоящей работе квантово-химическими методами рассчитана атомная и электронная структура подобных стопок мепорфиринов.

Расчеты проводились в рамках формализма функционала плотности (DFT) с обобщенной градиентной поправкой обменно-корреляционного потенциала (GGA), с использованием расчетного пакета VASP.

Для изучения была взята структура, периодичная вдоль направления нормали к плоскости порфиринового цикла. В плоскости порфиринового кольца ограниченная одним макроциклом. Так же учитывалась возможность различного расположения колец относительно друг друга в стопках: каждый второй мономер повернут относительно предыдущего на 45° (заслоненная конформация (рисунок 1 а); одинаковое в каждом слое (заторможенная конформация) (рисунок 1 б).



а – заслоненная конформация;
б – заторможенная конформация;
в центре расположен атом Me

Рисунок 1 – одномерная периодическая структура Ме-порфирина

Первоначально был осуществлен подбор ионов Ме, для которых возможна сборка стабильных стопочных структур с порфирином, для этого были рассчитаны энергии связи оптимизированных структур.

Энергия связи рассчитывалась согласно:

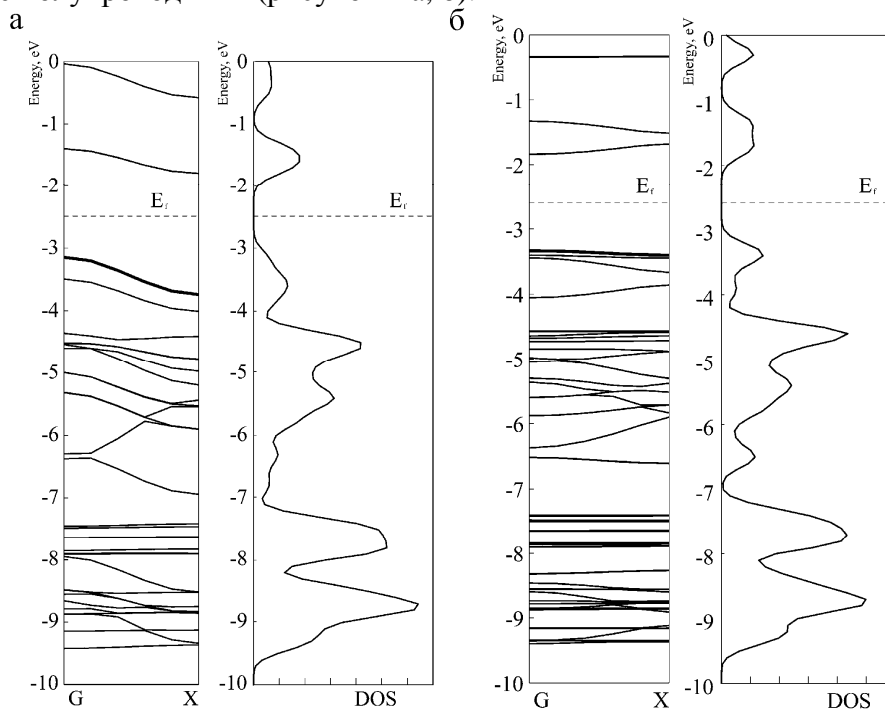
$$E_b = E_s - E_{mol},$$

где E_b – энергия связи между слоями в периодической структуре, E_s – энергия, приходящаяся на отдельный слой периодической структуры Ме-порфирина, E_{mol} – энергия отдельной молекулы Ме-порфирина.

Были рассмотрены структуры с металлами 2, 3, 4, 6, 7 групп периодической системы. Получение стабильных структур Ме-порфиринов, согласно проведенным расчетам, возможно для металлов, имеющих большой атомный радиус, таких как Zr, Sr, Ba, Sc, Y. При этом, при сравнении энергий образования структур с плоским и неплоским координационным узлом, было выявлено, что более выгодным будет расположение иона металла над плоскостью кольца.

Согласно полученным результатам, более энергетически выгодными в стопках с атомами Zr, Sc, Y являются заслоненные конформеры. В структурах Sr-P, Ba-P увеличивается размер ячейки, более стабильны заторможенные конформеры, однако разница в энергиях связи заторможенного и заслоненного конформеров незначительная.

Для выявления особенностей электронного строения проводился расчет зонной структуры и плотностей состояния всех оптимизированных конформеров. Анализ зонной структуры показал, что стопки с атомами Zr обладают металлической проводимостью, BaP и SrP являются полупроводниками. При этом структуры с заторможенной конформацией непрямозонные, а с заслоненной конформацией прямозонные полупроводники (рисунок 2 а, б).



а – заторможенная конформация; б – заслоненная конформация

Рисунок 2. Зонная структура BaP

Ширина запрещенной зоны стопок ВаР для заторможенной и заслоненной конформации равна $E_g = 1,3485$ eV, $E_g = 1,4921$ eV соответственно, для SrP для заторможенной и заслоненной конформации $E_g = 1,0494$ eV, $E_g = 1,3$.