

3. Band Theory of Electrical Conductivity History of semiconductors [Електронний ресурс]. – Електронні текстові та зображувальні дані. – Режим доступу: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/band-theory-of-electrical-conductivity/> (дата звернення: 20.02.2021). – Назва з екрана.

4. Сучасні напівпровідникові матеріали [Електронний ресурс]. – Електронні текстові та зображувальні дані. – Режим доступу: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04> (дата звернення: 10.02.2021). – Назва з екрана.

5. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка [Електронний ресурс]. – Електронні текстові та зображувальні дані. – Режим доступу: https://me.kpi.ua/downloads/Poplavko_Nanophysics_2012.pdf (дата звернення: 15.02.2021). – Назва з екрана.

Стов Є.А.

*кандидат фізико-математичних наук, доцент,
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

РОЗРАХУНКИ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ ФОТОРЕАКТИВНИХ СПОЛУК: ЕЛЕКТРОСТАТИЧНА ВЗАЄМОДІЯ ІЗ СЕРЕДОВИЩЕМ

Деякі органічні сполуки при поглинанні світла виявляють перенесення протона від однієї частини молекули до іншої. Такі сполуки є фотореактивними, а реакція має назву внутрішньомолекулярне фотоперенесення протона [1]. Одним з напрямів досліджень таких сполук є моделювання їхніх властивостей за допомогою квантовомеханічних методів. Практичне використання фотореактивних речовин передбачає оточення молекул рідким або твердим розчинником, тому в моделюванні є необхідним врахування взаємодії сполуки із середовищем.

В даній роботі розглянуто вплив взаємодії з неполярним розчинником молекули сполуки 2-(2'-гідроксифеніл)бензоксазол (НВО) (рис. 1) на величину енергії та сили осцилятора вертикальних переходів (переходи, що протікають без зміни положень ядер атомів). Розрахунки були проведені з використанням програмного пакету ORCA [2; 3], функціоналу B3LYP [4], базисних наборів функцій def2-SVP, def2-TZVP, та базисного набору def2-TZVPD, який містить дифузні функції [5].

Розрахунки проведено із використанням методів нестационарної теорії функціоналу густини (TDDFT) та моделі поляризованого континууму. В цієї моделі припускають, що розчинник є суцільним середовищем з деякою діелектричною проникністю. У якості розчинника був розглянутий чотирихлористий вуглець. Вплив розчинника полягає по-перше, в зміні структури молекули в основному стані. По-друге, змінюється різниця енергії між основним та збудженим станом, оскільки енергія взаємодії молекули з середовищем може відрізнятись в основному та збудженому стані. Оскільки перехід між електронними станами протікає набагато швидше, ніж зміщення атомів молекули та атомів середовища, то для розрахунку таких переходів діелектричне середовище має описуватися статичною та високочастотною (показником заломлення) діелектричною проникністю [6].

Розраховані енергія та сила осцилятора переходів добре узгоджуються з положенням смуг поглинання, що спостерігаються для розчину НВО в CCl_4 (рис. 1).

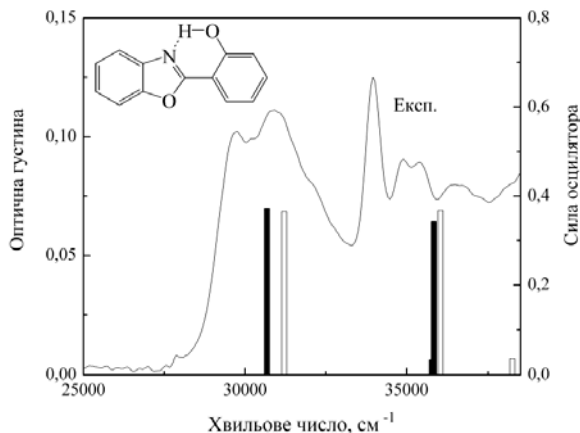


Рис. 1. Експериментальний спектр поглинання розчину НВО в CCl_4 та розраховані енергія та сила осцилятора переходів, отримані з використанням базисного набору def2-SVP (чорні стовпчики – у середовищі, білі – для ізолюваної молекули)

Розрахунки демонструють, що взаємодія з середовищем мало впливає на геометричні параметри структури, тільки 5 валентних кутів

фенольного фрагмента змінюються більше ніж на $0,1^\circ$. Також практично не змінюється величина сили осциляторів переходів. Використання більших базисних наборів def2-TZVP та def2-TZVPD призводить до зсуву значень енергії переходу на величину до 500 см^{-1} для переходів з основного до 4 з 5 найнижчих синглетних рівнів. Зсув, обумовлений взаємодією з середовищем також не призводить до суттєвого зсуву енергії, передбачені значення енергії для переходів до першого та другого збудженого станів залишається в межах смуг, обумовлених переходами до різних коливальних рівнів. Для переходу же до третього збудженого стану, який має малу силу осцилятора, має місце великий зсув порядку 2000 см^{-1} , і в розчині енергія цього стану стає меншою ніж енергія другого стану для ізольованої молекули (див. рис. 1). Для цього переходу також різниця енергії при використанні базисних наборів def2-TZVPD та def2-SVP складає приблизно 740 см^{-1} для розчину та 430 см^{-1} для ізольованої молекули. Тому базисний набір def2-SVP може бути використаний для розрахунків величини енергії та сили осциляторів вертикальних переходів у подібних молекулах, при цьому потрібен набагато менший час для обчислень.

Список використаних джерел:

1. Hsieh, C.-C. Organic Dyes with Excited-State Transformations (Electron, Charge, and Proton Transfers) / C.-C. Hsieh, M.-L. Ho, P.-T. Chou // *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design* / Ed. by A.P. Demchenko. – Springer Ser. Fluoresc. – 2010. – Vol. 8. – P. 225–266.
2. Neese F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2. – P. 73–78.
3. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2017. – Vol. 8. – P. e1327.
4. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
5. Weigenda, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigenda and R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 7. – P. 3297–305.
6. Escudero, D. Time-Dependent Density Functional Theory: A Tool to Explore Excited States / D. Escudero, A. D. Laurent, D. Jacquemin // *Handbook of Computational Chemistry* / Ed. by J. Leszczynski et al. – Springer International Publishing Switzerland, 2017. – P. 927–961.