

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Коваленко Ольга Андріївна



УДК 621.383:539.19

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В СПРОПІРАНАХ ЯК ЕЛЕМЕНТАХ МОЛЕТРОНІКИ

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Лопаткін Юрій Михайлович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
член-кореспондент НАН України
Марченко Олександр Анатолійович,
Інститут фізики НАН України (м. Київ),
завідувач відділу фізичної електроніки;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Одаренко Євген Миколайович,
Харківський національний університет радіоелектроніки,
професор кафедри фізичних основ електронної техніки.

Захист відбудеться « 26 » березня 2021 року о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус Ц, ауд. 219,
e-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<https://www.sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/permanent-specialized-council/111-55-051-02.html>

Автореферат розіслано «25» лютого 2021 року

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Ю. О. Шкурда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Молекулярна електроніка – сучасна галузь електроніки, яка пов'язана з розробленням приладів на основі окремо взятої молекули та використанням органічних матеріалів для розроблення елементів і компонентів електронних систем різного функціонального призначення з покращеними робочими параметрами й характеристиками. Молекулярні перемикачі та нанопровідники формуватимуть відповідні логічні ланцюги і контури пам'яті, що взаємодіють між собою, створюючи відповідні ансамблі й, насамкінець, обчислювальні електронні системи.

Молекулярний перемикач – це молекула, що може існувати у двох або більше стійких формах, між якими можливі оборотні переходи за дії зовнішніх фізичних полів: температури, освітленості, магнітного та електричного полів, хімічних речовин. Перехід молекули-перемикача з однієї форми в іншу супроводжується різкою зміною властивостей (геометричних, електронних, оптичних, електричних та ін.), що виражається в появі сигналу певної природи (оптичної, електричної, біологічної). Завдяки цьому молекулярні перемикачі можуть бути компонентами наноелектронних пристроїв.

Одним із класів молекул, що задовольняють вимоги, необхідні для функціонування молекулярного перемикача, є фотохроми. Завдяки чутливості фотохромних молекул світло може використовуватись як зовнішнє джерело дистанційного керування пристроями. Використання світла як стимулу є надзвичайно привабливим принаймні з двох причин: воно може передаватися на великі відстані зі «швидкістю світла» і є джерелом необмеженої енергії. Зміни на рівні однієї молекули, такі як геометрія (конформація), електронна структура, дипольний момент, можуть привести до різноманітних властивостей на рівні матеріалів, включаючи форму, агрегаційну поведінку, провідність, магнетизм, флуоресценцію тощо.

Фотохромні молекули можуть бути базовими компонентами не лише наносистем (молекулярні й польові транзистори, оптоелектронні пристрої), а й елементів пам'яті з високою щільністю зберігання інформації (10^{18} біт/мм⁻³). Фотохроми також можуть використовуватися в біомедицині для одержання високоякісних зображень та для доставлення ліків і в побуті, наприклад, у кнопках, ручках, важелях, застосовуваних для ввімкнення та вимкнення приладів. На сьогодні фотохромні сполуки вже широко використовують у лінзах сонцезахисних окулярів: спочатку світлих, які потім темніють під сонцем.

Для можливості впровадження у виробництво та практичного застосування фотохромний процес молекула повинна мати «низьку втому», тобто процес повинен бути багатоповторюваним (більше ніж 10^6 повторів). Пошук і створення матеріалів на основі фотохромів ускладнюються тим, що їх поведінка під час перемикання, включаючи швидкість ізомеризації та стабільність різних ізомерів, залежить від багатьох факторів, таких як зовнішнє середовище, замісники тощо. Ізомери фотохромної системи мають помітно різні властивості на рівні однієї молекули, що приводить до надзвичайно різних макроскопічних властивостей.

Фізичні процеси, що відбуваються під час Спіропіран (Sp) → Мєроціанін

(Мц)-трансформації, є досить складними. Більшість експериментальних робіт зводиться до вивчення кінцевих станів та властивостей без аналізу фізичних процесів, що проходять під час їх утворення.

На сьогодні відомий певний обсяг як теоретичних, так і експериментальних результатів, присвячених розробленню та синтезу фотохромних сполук, об'єднанню їх із різними матеріалами, вивченню впливу різних зовнішніх стимулів на поведінку системи. Але водночас актуальними залишаються питання стосовно пошуку сполук, які одночасно будуть мати швидкий відгук до зовнішніх стимулів та стабільне з'єднання з електродами. Маловивченими є механізми перетворень у системі Сп – Мц у заряджених станах, перемикання електричної провідності, пошуки шляхів встановлення стабільної комбінації молекула – електрод та використання хімічного стимулу для ініціювання Сп – Мц-перемикання.

Таким чином, апробація теоретичних моделей, що дозволять якісно описати процес функціонування молекулярного перемикача на основі молекули спіропірану та встановити необхідні умови для формування стабільних структур із високими фізико-механічними показниками, набуває вагомого наукового значення.

Ці невирішені питання визначили напрям досліджень дисертаційної роботи та обумовили її актуальність. Таким чином, із точки зору одержання результатів із можливістю їх практичного застосування під час розроблення одномолекулярного перемикача актуальними завданнями є проведення досліджень властивостей молекулярної приладової системи Сп – Мц та систематичне вивчення фізичних процесів у ній.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем: «Дослідження органічних сполук як елементів молеотроніки» (номер ДР 0113U005171, 2013–2015 рр.), «Квантово-механічне дослідження фізичних процесів в органічних системах» (номер ДР 0116U002955, 2016–2018 рр.), «Розробка фізичних основ елементів молеотроніки» (номер ДР 0119U101784, 2019–2021 рр.), «Фазовий склад, електрофізичні та магніторезистивні властивості багатоконпонентних (високоентропійних) плівкових сплавів» (номер ДР 0118U003580, 2020 р.), та в рамках проекту Eminence II програми Erasmus Mundus Європейської комісії (2016–2017 рр.). Дисертант брала участь як виконавець під час проведення досліджень у вищезазначених НДР.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей, що обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою і формуванням механізмів перетворень у системі Сп – Мц, вивчення можливостей та умов формування електронних молекулярних пристроїв на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– дослідити енергетичну структуру молекули спіропірану, зокрема високозбуджені молекулярні стани та спектральні характеристики молекул для встановлення механізму фотохромізму;

– визначити конформаційні перетворення мероціаніну – «відкритої» форми молекули спіропірану, обґрунтувати існування найбільш імовірних ротамерів.

Дослідити процес перегібризації молекули спіропірану, що має місце під час перетворення молекули Сп на Мц;

– розрахувати енергію електронної системи спіропірану в електронейтральній, катіонній та аніонній формах і дослідити вплив зовнішнього електричного поля на фотофізичні процеси в цих формах;

– дослідити процес протонування молекули Сп, який може сприяти процесу перегібризації, що також може забезпечити умови для створення єдиної π -електронної системи;

– дослідити властивості системи Сп – Мц при контакті з різними матеріалами електродів, обґрунтувати найбільш оптимальний матеріал для електрода.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси у фотохромних спіроциклічних сполуках при електронному збудженні.

Предмет дослідження – структурні та електронні перетворення, які спостерігаються під час трансформації системи Сп – Мц як елемента наноперемикача.

Методи дослідження. У роботі були використані обчислювальні методи, мета яких полягає у вивченні механізмів у молекулярних системах, описі процесів, що відбуваються на молекулярному рівні, починаючи від поглинання енергії до утворення кінцевого продукту при функціонуванні молекулярного наноперемикача. Ці методи передбачають одержання якісної інформації про досліджуваний об'єкт, починаючи від опису координат реакції, розмішених на потенціальній енергетичній поверхні й закінчуючи мінімальною енергією кінцевого стану, розмішеного на потенціальній енергетичній поверхні основного стану. Інструменти, що дозволяють моделювати процеси, які відбуваються після фотозбудження, доступні у квантово-хімічних програмах. У цій роботі були використані три програмні пакети: HyperChem, MOPAC2016, Gaussian. Для отримання механізму Сп – Мц трансформації у вигляді 3D-поверхні був застосований пакет програм Matlab. Для моделювання досліджуваної системи та основних механізмів перетворень застосовували теорію функціонала щільності. У разі, якщо потрібно одержати лише якісну інформацію (тренд), були використані напівемпіричні методи розрахунків.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведені в роботі комплексні розрахункові дослідження фізичних процесів, що відбуваються в молекулярному перемикачі на основі системи Спіропіран – Мєроціанін дозволили одержати такі нові наукові результати:

1. Уперше встановлено, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єра під час прямого перетворення (Спіропіран \rightarrow Мєроціанін) на 36 %, а при зворотному – на 42 %, що дозволяє зробити молекулярну комірку пам'яті більш енергоефективною. Визначені умови безбар'єрного Мц – Сп-перетворення, а саме поворот фенільного фрагмента навколо осі С-Ph на 90° за темнових умов.

2. Уперше одержано залежність енергії основного стану молекули NH₂-Сп від відстані С_{спіро}-О в зовнішньому електричному полі, з якої випливає, що полем напруженістю –0,02 а. о. (що відповідає імпульсу 15 В) можна ініціювати

перемикання $\text{NH}_2\text{-Сп} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Мц}$, а зворотнє перемикання можна ініціювати полем напруженістю $+0,01$ а. о. (що відповідає імпульсу $7,5$ В).

3. Уперше досліджено взаємодію молекул Сп та Мц із різними матеріалами електродів. Розрахунок різниці електронегативностей показав, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. Водночас система молекула – електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. У разі використання лужних металів (Li, Na, K) як електродів молекули Сп і Мц будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

4. Обґрунтовано, що $N_{(11)}$ та $O_{(30)}$ є найбільш імовірними центрами протонування в Сп і Мц відповідно. Було встановлено механізм перенесення протона в системі Сп – Мц та показано, що наявність молекули води робить цей процес кінетично доступним, у цьому разі бар'єр для опосередкованого перенесення протона на $13,4\%$ нижче, ніж для прямого.

Практичне значення одержаних результатів. У дисертаційній роботі запропонована модель молекулярного перемикача на основі системи спіропіран – мероціанін. Результати дослідження взаємодії різних замісників молекули та різних матеріалів електродів свідчать про найкращі комбінації електрод–молекула–електрод, які доцільно використовувати для побудови реального перемикача. Одержані характеристики зовнішнього електричного поля (напруженість та орієнтація), за яких таке електричне поле може бути використане для перемикавання запропонованого молекулярного перемикача. У цій роботі також досліджено умови, за яких система Сп – Мц може функціонувати як комірка пам'яті.

Особистий внесок здобувача. Здобувач самостійно здійснила пошук та виконала оброблення літературних джерел за темою дисертації. Матеріал дисертації базується на результатах досліджень, одержаних автором як особисто, так і в співпраці з науковим керівником д-ром фіз.-мат. наук, проф. Ю. М. Лопаткіним, д-ром фіз.-мат. наук, проф. П. О. Кондратенком та д-ром хім. наук Мар Ретуеро. Постановлення завдань, вибір теоретичних методів досліджень, обговорення та аналіз одержаних результатів проводили спільно з проф. Ю. М. Лопаткіним.

Здобувач брала повноцінну участь на всіх етапах досліджень, результати яких опубліковані в працях: під час проведення аналітичних розрахунків, розроблення комп'ютерних програм, інтерпретації одержаних результатів, оформленні та публікації наукових праць. У статтях [1, 5] дисертант брала безпосередню участь у вивченні літературних джерел, одержанні базової потенціальної енергетичної поверхні для Сп – Мц-перетворення, пошуку та обґрунтуванні найбільш імовірних ротамерів відкритої форми спіропірану. У статті [1] автор дисертації розробила комп'ютерні програми та провела комп'ютерне моделювання формування рівноважних станів молекул Сп і Мц. У праці [2] здобувач разом із науковим керівником проф. Ю. М. Лопаткіним показала можливість зворотного Мц – Сп-перетворення за темнових умов та обґрунтувала безбар'єрну Мц – Сп-трансформацію. У праці [3] дисертант виявила зв'язок між зарядовими станами системи та можливістю проводити електричний струм і проаналізувала вплив зовнішнього електричного поля на фізичні процеси, що відбуваються в системі в зарядженій формі. Дослідження з використання системи Сп – Мц як молекулярного

перемикача було продовжено в праці [4], в якій дисертант із співавторами показали можливість створення стабільної комірки пам'яті. Для цього здобувач проаналізувала різні матеріали електродів та активних замісників молекули, щоб забезпечити хімічне зв'язування електрод–молекула–електрод. Також у праці [4] було встановлено напругу зовнішнього електричного поля, за якої система Сп – Мц буде функціонувати як молекулярний перемикач. У праці [6] дисертант із співавтором показали можливість перемикання в системі Сп – Мц без впливу випромінювання та визначили активні центри для протонування. Також вони проаналізували процес переходу протона від $O_{(30)}$ до $N_{(11)}$ та запропонували шляхи покращання термічної ізомеризації перемикача: автори встановили, що вплив наявності молекули води або зовнішнього електричного поля прискорює процес перенесення протона. Основну частину одержаних наукових результатів дисертант доповіла особисто на міжнародних та національних конференціях [7–19]. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на конференціях, зокрема: науково-технічних конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕМ» (м. Суми, 2014–2017, 2019, 2020 pp.), International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials, NANO» (м. Львів, 2016 та 2019 pp.; м. Чернівці, 2017 p.; м. Київ, 2018 p.); International conference for young scientists «Low temperature physics» (м. Харків, 2016, 2017 pp.), International conference of students and young scientists in theoretical and experimental physics HEUREKA-2017 (м. Львів, 2017 p.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 19 наукових працях, серед яких 6 статей у виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, з яких 2 – у провідних фахових журналах [3, 5], та 3 [1, 4, 6] – у журналах із квантилем Q2; 13 тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Зміст дисертації викладено на 151 сторінці друкованого тексту, з яких 103 сторінки – основний текст, 37 рисунків і 16 таблиць. Список використаних джерел складається з 213 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та основні завдання дослідження, визначені наукова новизна й практичне значення одержаних результатів, зазначений зв'язок дисертаційної роботи з науково-дослідними роботами, подана інформація про особистий внесок здобувача, апробацію результатів та структуру роботи.

У першому розділі «Одномолекулярні електронні пристрої: експериментальні дослідження та концепції проектування» проаналізовано сучасний стан досліджень молекулярних пристроїв, таких як молекулярна пам'ять, перемикачі, транзистори з обговоренням потенціального використання різних молекул.

Було з'ясовано, що електронні пристрої на основі молекул будуть мати ряд переваг перед кремнієвими компонентами. По-перше, одномолекулярні пристрої будуть мати менші геометричні розміри порівняно із сучасними кремнієвими. По-друге, вони дозволять реалізовувати високопродуктивні нанопристрої з більшою потужністю та високим ступенем інтеграції, використовуючи водночас мінімальну кількість ресурсів. Іншими перевагами одномолекулярних пристроїв є їх велика різноманітність і функціональність.

Було проведено огляд і аналіз сучасного стану досліджень у сфері проєктування молекулярних компонент та їх принципу дії. Зокрема, були розглянуті молекулярні транзистори, діоди, конденсатори та перемикачі. Виявлено, що найбільший інтерес наукових досліджень становлять молекулярні перемикачі, оскільки на їх основі можна будувати як транзистори, так і елементи пам'яті. Виходячи з огляду літературних джерел, наведено класифікацію молекулярних перемикачів як за зовнішніми стимулами, що спричиняють перемикання (світло, електричне поле, температура), так і за внутрішніми властивостями, які змінюються під час перемикання (молекулярні конформації, орієнтація диполей, спінові стани, зарядові стани).

Проаналізовано наукову літературу на предмет найбільш перспективних класів молекул для побудови одномолекулярних електронних пристроїв. З'ясовано, що фотохромні молекули є перспективним класом матеріалів для розроблення компонент молекулярної електроніки, оскільки вони здатні під дією активуючого електромагнітного випромінювання оборотно змінювати свою структуру і, як наслідок, електронний спектр поглинання в сукупності з іншими фізико-хімічними характеристиками. Виявлено, що крім побудови молекулярного перемикача, фотохромні можуть бути використані у виробництві світлофільтрів із модульованим пропусканням та виготовленні фотохромних лінз.

Аналіз літератури засвідчив, що існує досить велика кількість фотохромних систем, зокрема азобензени, спіропірани, фульгіди, діарилетени. Проте спіропірани виділяються серед широкого спектра фотохромних матеріалів через те, що два його ізомери мають дуже різні властивості та гарну спектральну розрізнюваність. Крім того, спіропірани мають можливість «налаштування» фотохромних характеристик за рахунок зміни структури. Також спіропірани привертають до себе увагу наявністю додаткових зовнішніх стимулів, здатних індукувати їх оборотну ізомеризацію, крім електромагнітного випромінювання, а саме: різні розчинники, іони металів, кислоти та основи, температура і механічний вплив.

У другому розділі «Дослідження властивостей Sp – Mц-трансформації» проведено дослідження поведінки системи Sp – Mц після фотоактивації як в основному, так і в збуджених станах, з'ясовано вплив повороту фенільного фрагменту на зворотне перетворення. Процеси, описані в цьому розділі, є важливим підґрунтям для створення комірки пам'яті на основі системи Sp – Mц.

У першому підрозділі обґрунтовано перевагу та доцільність використання напівемпіричних методів та DFT (density functional theory, теорія функціоналу

густини) перед методами молекулярної механіки. Наведені базові співвідношення, що є основою DFT та напівемпіричних методів.

У *другому* підрозділі проаналізовано найбільш прийнятну комбінацію функціонал-базис для геометричної оптимізації, а також розрахунку енергетичних характеристик. Для проведення досліджень було обрано та обгрунтовано бензопіран як модель для вивчення спіропірану. Як досліджувані функціонали для геометричної оптимізації структур було обрано b3lyp, samb3lyp, rbe0 із базисним набором 6-31g(d). За еталон було взято результати, одержані методом CASSCF/6-31g(d). Для кожного методу була розрахована характеристична величина, що дорівнює середньоквадратичному відхиленню довжин зв'язків від еталонної структури. Одержані величини відхилень від еталонних значень: для методу B3LYP – 0,034, SAMB3LYP – 0,028, RBE0 – 0,041, які дозволили зробити висновок, що найбільш прийнятним методом для геометричної оптимізації досліджуваних структур є функціонал samb3lyp.

У *третьому* підрозділі проведено порівняння методу DFT та напівемпіричного методу AM1 шляхом розрахунку потенціального енергетичного бар'єра Сп → Мц-перетворення. Різниця величин одержаних енергетичних бар'єрів є незначною і становить 5.8 %. Таким чином, обгрунтовано можливість використання методу AM1 для проведення найбільш трудомістких розрахунків.

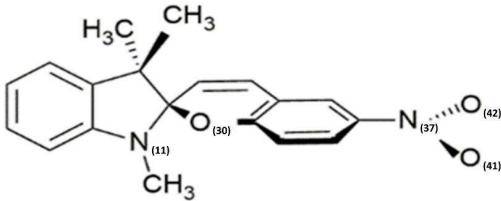


Рисунок 1 – Загальна форма досліджуваної молекули спіропірану

У *четвертому* підрозділі з'ясовано шлях реакції Сп → Мц-перетворення після фотоактивації. Досліджувана форма Сп схематично наведена на рисунку 1. Розрахована потенціальна енергетична поверхня в основному стані системи, що відповідає цьому перетворенню, подана на рисунку 2.

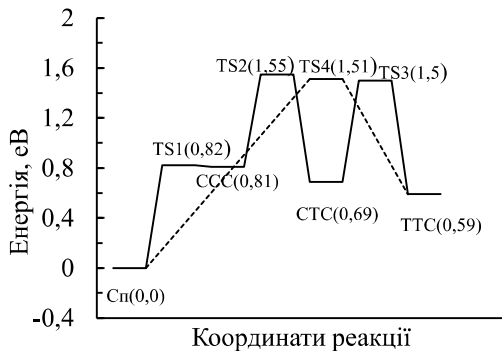


Рисунок 2 – Потенціальна енергетична поверхня для Сп → Мц перетворення

Як бачимо з рисунка 2, Сп → Мц-перетворення може відбуватися двома шляхами. Перший є багатоступеневим, що вміщує два ізомери Мц і три перехідні стани. Перший крок на реакційному шляху Сп – Мц-перетворення відповідає розриву зв'язку $C_{\text{спиро}}-O$ та утворенню першого проміжного конформера – метастабільного ССС. Сформована відкрита цисоїдна проміжна форма стерично деформована, оскільки дві частини молекули все ще ортогональні. Через геометричні перегрупування цисоїдна форма

швидко перетворюється на плоскі ізомери Мц. Сп –ССС-трансформація проходить через перехідний стан (Ts1), що відповідає розриву $C_{\text{спіро}}\text{-O}$ -зв'язку. У стані Ts1 зв'язок $C_{\text{спіро}}\text{-O}$ подовжується до 2,348 Å, в той час як у закритій формі Сп довжина зв'язку $C_{\text{спіро}}\text{-O}$ становить 1,464 Å. На етапі відкриття кільця в молекулі спіропірану спостерігається зміна гібридизації атомних орбіталей чотиригранного атома С із sp^3 до sp^2 . Перегібридизація орбіталей свідчить про те, що два ароматичні кільця більше не перпендикулярні. Одержаний бар'єр для відкриття кільця становить 0,82 еВ, тоді як бар'єр для зворотного перетворення становить лише 0,22 еВ. Таким чином, ССС може легко повернутися до форми Сп. Друга стадія шляху реакції відповідає ізомеризації ССС до СТС через перехідний стан Ts2. Енергія активації для цис-транс-ізомеризації становить 0,74 еВ. СТС може ізомеризуватися до більш стійкої форми – ТТС, подолавши бар'єр 0,81 еВ. Зворотні реакції, що відповідають ТТС–СТС- та СТС–ССС-трансформації, повільніші, ніж прямі реакції. Другий шлях перетворення проходить лише через один перехідний стан Ts4, отриманий без послідовної ізомеризації. Різниця енергетичних бар'єрів між двома можливими шляхами незначна і становить 2,6 %, тому можна припустити, що всі мінімуми можуть виявитися коротко існуючими проміжними станами в реакції Сп–Мц-трансформації.

Установлено, що ротамери Мц – ТТТ та ТТС – є рівномірними. Величина потенціального енергетичного бар'єра між ними становить 1,6 еВ. Обидва ротамери знаходяться в потенціальних енергетичних ямах, а різниця енергій становить 0,05 еВ.

У *п'ятому* підрозділі показано, що в разі використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті має місце зменшення висоти енергетичних бар'єрів при Сп → Мц- та зворотній трансформаціях майже в півтора раза. У такому разі, молекула Мц може перетворитися на молекулу Сп, подолавши потенціальний бар'єр висотою 0,6 еВ. Розраховано спектри поглинання заміщених молекул Сп та Мц, з яких бачимо, що замісники неістотно впливають на характер спектрів поглинання. Сп поглинає в УФ-області, Мц – у видимій області спектра.

З'ясовано, що поворот фенільного фрагмента на 90° приводить до безбар'єрного Мц → Сп-перетворення, але потребує енергії близько 1 еВ, що майже вдвічі більше, ніж енергетичний бар'єр у разі Мц → Сп-перетворення. Розраховану енергетичну структуру молекули Мц залежно від кута повороту фенільного фрагмента наведено на рисунку 3.

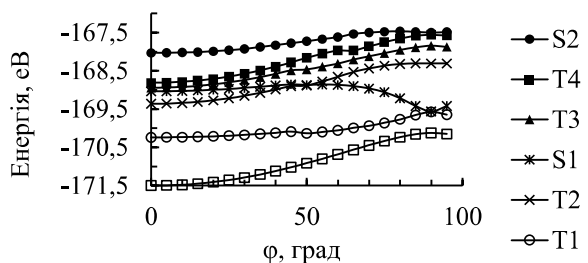


Рисунок 3 – Енергетична структура молекули мероціаніну в залежності від кута повороту фенільного фрагменту

Установлено, що, якщо кут повороту збільшується від 0° до 50° , енергія стану S_1 збільшується на 0,18 eВ, а потім значно зменшується, досягаючи мінімуму за 90° . Спостережувана величина бар'єра в збудженому стані абсолютно неістотна для процесу обертання фенільного фрагмента на 90° . Причиною зниження енергії молекули в стані S_1 є той факт, що фрагмент ВЗМО на зв'язку С-Ph має зв'язувальний характер і НВМО на тому самому зв'язку – розпушувальний характер (що бачимо з форми молекулярних орбіталей (МО), поданих на рисунку 4).

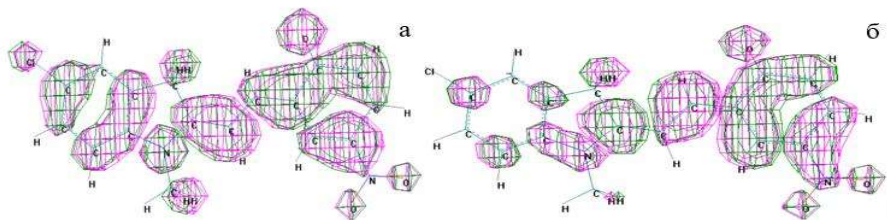


Рисунок 4 – Молекулярна орбіталь №58 – ВЗМО (а) та молекулярна орбіталь №59 – НВМО (б) (фіолетовий колір відповідає додатньому значенню енергії МО, зелений – від'ємному значенню)

Розраховане значення енергії збудження молекули мероціаніну в стані S_1 становить 2,465 eВ, тоді як за 90° орієнтації фрагментів енергетична відстань ΔE ($S_0 \rightarrow S_1$) зменшується до 0,58 eВ. Таке зменшення енергетичної відстані значно прискорює безвипромінювальний перехід до основного стану. Оскільки енергія молекули в цьому стані (1,38 eВ) значно перевищує величину енергетичного бар'єра ($\sim 0,6$ eВ) за Мц \rightarrow Сп-перетворення, процес фотохімічного перетворення з мероціаніну на молекулу спіропірану відбувається з високою ефективністю. Установлено, що конкуруючий процес до повороту фенільного фрагмента відносно площини молекули на 90° – такий самий поворот індолінового фрагмента навколо осі $S_{\text{спіро}}\text{-C}$, не призводить до перетворення молекули мероціаніну на молекулу спіропірану.

У **третьому розділі** «Використання хімічної енергії як зовнішнього стимулу для Сп – Мц-перемикання» проведено дослідження впливу хімічного сигналу на ізомеризаційний шлях спіропірану, визначено активні центри для протонування та проаналізовано процес переходу протона від О до N, з'ясовано вплив молекули води та зовнішнього електричного поля на процес перенесення протона.

У *першому* підрозділі було розраховано та проаналізовано електростатичний потенціал як початковий аналіз визначення центра протонування (рис. 5).

Результати доводять, що в закритій формі Сп гетероатоми $N_{(11)}$, $O_{\text{спіро}(30)}$, $O_{(41)}$ та $O_{(42)}$ є електрофільними, тоді як в ізомері відкритої форми Мц-ССС $N_{(11)}$ більше не є електрофільним. Оскільки електростатичний потенціал дає лише якісну оцінку переважних центрів протонування, то виникає необхідність розглянути термодинамічний підхід до визначення центра протонування в молекулах Сп та Мц. Розраховано відносні енергії можливих протонуваних форм Сп та Мц. Результати

дозволяють припустити, що в Сп протонування відбувається на N(11). Через те що Мц(GCC)-O(30)H⁺ енергетично більш стабільний, ніж Сп-N(11)H⁺, тому розщеплення зв'язку C_{спро}-O є

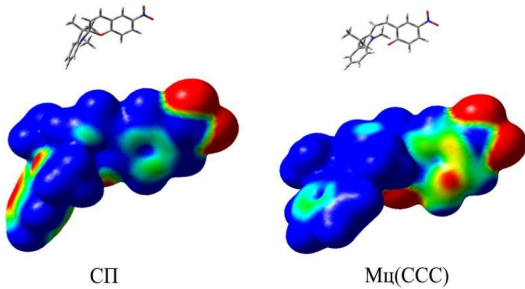


Рисунок 5 – Електростатичний потенціал молекул Сп та Мц-ССС (червоний колір відповідає електрофільним областям, синій – нуклеофільним)

термодинамічно сприятливим процесом. Кінцева еволюція Мц приводить до утворення Мц(ТТС)-O(30)H⁺-протонowanego продукту.

У другому підрозділі були розраховані показники реакційної здатності молекули Сп: електронний хімічний потенціал (μ), глобальна «м'якість» (η) та коефіцієнт глобальної електрофільності (ω). У рамках теорії DFT вищезазначені показники характеризують реактивність

молекули в цілому.

Електрофільність (ω) як коефіцієнт глобальної реактивності визначає стабілізацію енергії, коли молекулярна система отримує додатковий електронний заряд із зовнішнього середовища та описується співвідношенням

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (1)$$

де
$$\mu = -(I + A)/2; \quad (2)$$

$$\eta = I - A \quad (3)$$

є електронним хімічним потенціалом та хімічною твердістю.

У співвідношеннях (2) і (3) застосовані такі позначення: I – вертикальна енергія іонізації; A – електронна спорідненість, які можуть бути одержані на основі енергій основного стану в нейтральній та однозарядній конфігураціях та описуються виразами:

$$A = E(N) - E(N + 1), \quad (4)$$

$$I = E(N - 1) - E(N). \quad (5)$$

Електрофільність ω дає можливість кількісно визначити електрофільну чи нуклеофільну природу молекули в цілому. Цей показник описує схильність молекули отримувати електрони. Таким чином, хороший нуклеофіл буде характеризуватися низькими значеннями ω , тоді як хороший електрофіл буде описуватися високими значеннями ω .

Глобальна м'якість S є інверсією до хімічної твердості й визначається як

$$S = 1/\eta. \quad (6)$$

Розраховані показники реакційної здатності молекули Сп наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Глобальні показники реакційної здатності молекули Сп

	I, eV	A, eV	η , eV	μ , eV	ω , eV	S, eV
Газова фаза	7,04	0,57	6,47	-3,81	1,1	0,15

Значення глобальної електрофільності ω дозволяють класифікувати молекулярні структури за такою шкалою: з'єднання з $\omega > 1.2$ eV відносять до сильних електрофілів, а з'єднання з $\omega < 1,2$ eV – до слабких електрофілів (нуклеофілів). Результати аналізу розрахованих індексів реакційної здатності μ , η , ω свідчать про те, що молекула Сп має виражений нуклеофільний характер.

Уперше для визначення локальної реактивності Сп та Мц було використано кількісний критерій: функція Фукуї для електрофільної атаки, що визначається співвідношенням

$$f^-(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^- \quad (7)$$

де $\rho(r)$ – електронна щільність; N – кількість електронів і v – зовнішній потенціал. Розрахунок похідної (7) досить складний, тому було використано схему скінчених різниць для визначення $f^-(r)$:

$$f^-(r) \cong \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r). \quad (8)$$

Оскільки щільність електронів пов'язана з атомними зарядами, то конденсована функція Фукуї може бути виражена як різниця атомних зарядів у двох станах:

$$f_k^- = q_k(r, N-1) - q_k(r, N), \quad (9)$$

де k позначає атом молекули.

Розраховані значення конденсованої функції Фукуї наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення конденсованої функції Фукуї f_k^- (для електрофільної атаки)

Ділянка k	f_k^-		
	Сп	Мц(GCC)	Мц(ТТС)
$N_{(11)}$	0,222	0,042	0,099
$O_{(30)}$	0,003	0,172	0,127
$N_{(37)}$	-0,005	-0,02	-0,017
$O_{(41)}$	0,021	0,063	0,052
$O_{(42)}$	0,023	0,066	0,057

Як бачимо з таблиці 2, в молекулі Сп лише атом $N_{(11)}$ має максимальне значення конденсованої на атомі функції Фукуї f_k^- , у той час як у молекулах Мц(GCC) та Мц(ТТС) є кілька центрів, що мають істотні значення f_k^- . Однак як у випадку Мц(GCC), так і у випадку Мц(ТТС) $O_{(30)}$ має максимальне значення. Одержані результати узгоджуються з розрахованими електростатичними

потенціалами та результатами, отриманими з використанням термодинамічного підходу, поданими в першому підрозділі.

У *третьому* підрозділі були розраховані критичні точки на шляху $\text{SpN}_{(11)}\text{H}^+$ - $\text{MцO}_{(30)}\text{H}^+$ -ізомеризації. Потенціальна енергетична поверхня для ізомеризаційного шляху протонованої системи наведена на рисунку 6.

З'ясовано, що форми MцH^+ стабілізуються відносно SpH^+ . Згідно з результатами в цілому реакція $\text{SpNH}^+ \rightarrow \text{MцOH}^+$ є екзотермічною на 0,52 еВ, що є протилежністю до випадку непротонованої системи, описаної в розділі 1, де реакція була ендотермічною на 0,59 еВ. Водночас, енергетичний бар'єр збільшився лише на 4,5 %.

Перший крок механізму ізомеризації відповідає узгодженій реакції розриву зв'язку та перенесення протона. За розрахунками, Sp , протонованого на $\text{O}_{(30)}$, не існує. Усі спроби геометричної оптимізації структури $\text{SpO}_{(30)}\text{H}^+$ у результаті приводили до відкритих форм. Це свідчить про те, що після перенесення протона процес відкриття кільця є безбар'єрним. Установлено, що процес переходу протона можна

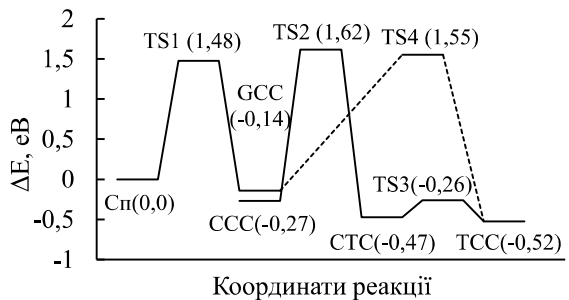


Рисунок 6 – Потенціальна енергетична поверхня для Sp-NH^+ - Mц-OH^+ ізомеризації

прискорити за допомогою зовнішнього електричного поля. Результати моделювання впливу зовнішнього електричного поля засвідчують, що з лінійним збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля від 0 а. о. до 0,0075 а. о. спостерігається лінійне зменшення величини енергетичного бар'єра переходу протона на 13 %. З одержаних результатів випливає, що процес ізомеризації може проходити двома або трьома етапами. Двоетапний ізомеризаційний шлях показує дещо нижчі значення бар'єрів, але різниця щодо енергій незначна (1,61 еВ порівняно з 1,55 еВ). Установлено, що перехід протона не впливає на швидкість $\text{SpNH}^+ \rightarrow \text{MцOH}^+$ -перетворення, це узгоджується з експериментальними результатами. Швидкість реакції визначається обертовальними процесами в MцH^+ -конформерах, як і в разі нейтральної системи. Модель, яку використовували в розрахунках, відповідає ізольованій молекулі. Використана модель фактично відповідає системі в газовій фазі, яка може задовільно відтворювати лише середовища неполярних розчинників.

У *четвертому* підрозділі вдосконалено модель системи $\text{Sp} - \text{Mц}$, яка була описана в підрозділі 3. Для цього проаналізовано вплив полярного протонного розчинника на $\text{SpNH}^+ \rightarrow \text{MцOH}^+$ -перетворення. Для того щоб врахувати як макроскопічні властивості розчинника, так і особливі електронні взаємодії між розчиненою речовиною та розчинником, розчинник розглядали як суцільне поляризоване середовище або як окрему молекулу води. Вплив особливих взаємодій між протоністкими розчинниками та протонуваними видами враховували переважно на етапі перенесення протона, а під час розгляду ізомеризації

протонованого Мц вплив водного середовища розглядали лише як суцільне поляризоване середовище. З'ясовано, що рівновага між Sp та SpH^+ встановлюється надзвичайно швидко порівняно з рівновагою, що встановлюється між нейтральними Sp і Мц. Для процесу перенесення протона від $N_{(11)}$ до $O_{(30)}$ знайдено два перехідні стани, які схематично показані на рисунку 7.

Перший, зображений на рисунку 7 а, відповідає прямому переходу протона від H_3O^+ , другий – перехідний стан, показаний на рисунку 7 б, відповідає водно-опосередкованому перенесенню протона.

Установлено, що бар'єр для опосередкованого перенесення протона на 13,4% нижчий, ніж для прямого перенесення. Отже, протонний розчинник на цьому етапі переходу відіграє важливу роль. Таким чином, використання протонмістких розчинників приводить до безбар'єрного розкриття кільця в молекулі Sp і стабілізації кінцевої форми Мц.

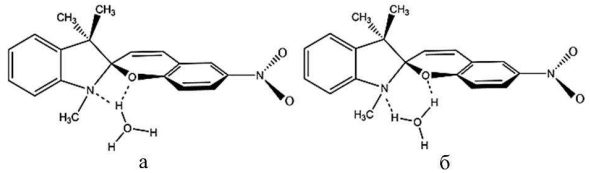


Рисунок 7 – Схематичне зображення геометрії перехідного стану при переносі протона з $N_{(11)}$ до $O_{(30)}$: а - прямий перехід; б - перехід з використанням води

У четвертому розділі «Механізм функціонування молекулярного перемикача на основі системи Sp -Мц у різних зарядових станах» розглянуто електричні характеристики структури електрод – молекула – електрод, проаналізовано взаємоперетворення в системі Sp -Мц у різних зарядових станах та вплив зовнішнього електричного поля як стимулу для оборотного перемикачання.

У першому підрозділі розглянуто поведінку системи Sp -Мц у двох зарядових станах: аніонному та катіонному. На основі розрахованих карт різниці електронних щільностей і значень сумарних атомних зарядів для фенільної та індолінової частин, показано, що в разі внесення в систему електрона екстраелектронна щільність буде локалізована в нітрогрупі бензопіранового фрагмента, в той час як після іонізації «дірка» буде локалізована в індолінової частині молекули.

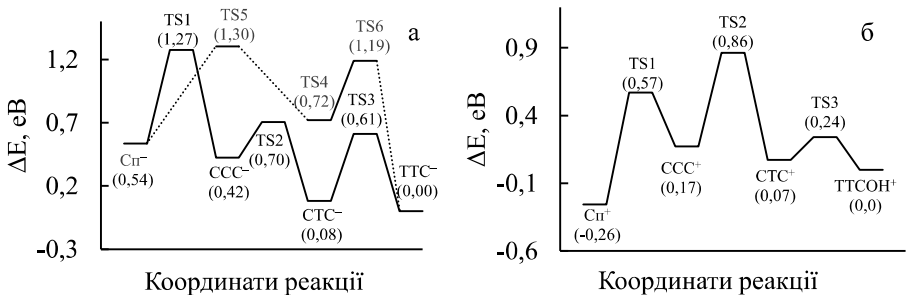


Рисунок 8 – Потенціальна енергетична поверхня для: а – $Sp^- \rightarrow Mct^-$ -ізомеризації; б – $Sp^+ \rightarrow Mct^+$ -ізомеризації

З аналізу розрахованої потенціальної енергетичної поверхні для системи Сп – Мц у різних зарядових станах (рис. 8) випливає, що внесення електрона в систему стабілізує форми Мц⁻ порівняно с Сп⁻, отже, зворотна трансформація не може бути спонтанною, тоді як у нейтральній системі енергетичний бар'єр між ССС та Сп становить лише 0,01 еВ і свідчить про можливість швидкого ССС-Сп-переходу. На відміну від аніонів у разі внесення в молекулу «дірки» Сп⁺ залишається більш стабільним, ніж ізомери Мц⁺. Ізомеризаційний шлях Сп⁺ → Мц⁺ подібний до нейтрального шляху.

У другому підрозділі досліджено залежність електронегативності системи Сп – Мц від типу замісників. Установлено, що електронегативність Сп закономірно збільшується під час переходу від донорних до акцепторних замісників. Водночас виявилось, що вплив точки приєднання замісника до індолінового фрагмента невеликий. Не істотно змінюються величини електронегативностей і під час обміну замісниками на кінцях молекули. Подібно до молекули Сп електронегативність Мц закономірно збільшується під час переходу від донорних до акцепторних замісників. Проте в цьому разі обмін замісників місцями призводить до істотної зміни величини електронегативності, що спричинене несиметричністю молекули Мц. З'ясовано, що незалежно від природи замісника в індоліновому фрагменті величина енергетичного бар'єра на шляху від Сп до Мц унаслідок sp³ → sp²-перегібридізації становить близько 1,5 еВ, а на зворотному шляху – близько 1 еВ.

Досліджено взаємодію різних матеріалів електродів із заміщеною системою Сп – Мц. У ролі електродів було розглянуто стандартні матеріали електродів: Ag, Au, Pt, Pd, та лужні метали: Li, Na, K. У таблиці 3 наведені дані щодо різниці електронегативностей між досліджуваними молекулами й електродом.

Таблиця 3

Різниця електронегативностей Сп і металу та Мц і металу

R ₁	R ₂	Спіропіран						Мероціанін					
		Ag, Au	Pt	Pd	Li	Na	K	Ag, Au	Pt	Pd	Li	Na	K
1-NH ₂	NO ₂	0,51	-1,53	-0,09	4,35	4,41	4,67	1,61	-0,43	1,01	5,45	5,51	5,77
2-NH ₂	NO ₂	0,83	-1,21	0,23	4,67	4,73	4,99	1,75	-0,29	1,15	5,59	5,65	5,91
H	NO ₂	1,08	-0,96	0,48	4,92	4,98	5,24	1,86	-0,18	1,26	5,7	5,76	6,02
1-Cl	NO ₂	1,32	-0,72	0,72	5,16	5,22	5,48	2,04	0	1,44	5,88	5,94	6,2
2-Cl	NO ₂	1,41	-0,63	0,81	5,25	5,31	5,57	2,06	0,02	1,46	5,9	5,96	6,22
1-NO ₂	NO ₂	2,07	0,03	1,47	5,91	5,97	6,23	2,66	0,62	2,06	6,5	6,56	6,82
2-NO ₂	NO ₂	1,89	-0,15	1,29	5,73	5,79	6,05	2,53	0,49	1,93	6,37	6,43	6,69
1-NO ₂	NH ₂	0,63	-1,41	0,03	4,47	4,53	4,79	0,6	-1,44	0	4,44	4,5	4,76
2-NO ₂	NH ₂	0,76	-1,28	0,16	4,6	4,66	4,92	0,54	-1,5	-0,06	4,38	4,44	4,7

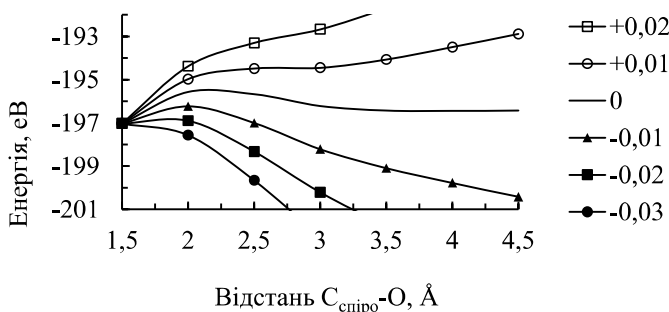
Позитивна величина різниці електронегативностей показує, що існує часткове перенесення електронної густини з електрода на молекулу, а негативна – від молекули на електрод. Установлено, що під час використання стандартних електродів зв'язок між електродом та молекулою має слабку полярність. У той самий час у разі використання лужних металів як електродів виявилось, що різниця електронегативностей досягає значних величин, це дозволяє стверджувати, що

одержано хімічний зв'язок із високою полярністю, за якої електрод майже повністю віддає один електрон.

З'ясовано, що початковою умовою існування комірки пам'яті на основі системи Сп – Мц зі стандартними електродами є нейтральна молекула Сп чи Мц зі зміненою за рахунок електрода природою замісника, в той час як під час використання лужних металів мова буде йти про аніони Сп чи Мц. Показано, що перенесення електрона з Сп на електрод приведе до локалізації позитивного заряду на індоліновому фрагменті (крім випадку, якщо в індоліновому фрагменті замісником є NO_2 , а в бензопірановому – NH_2). На цьому самому фрагменті частково локалізується позитивний заряд і в разі Мц, хоч і меншою мірою. Перенесення електрона від електрода на молекулу Сп сприяє майже повній локалізації електронної щільності на пірановому фрагменті. Установлено, що в разі використання стандартних електродів найкращий результат виявлено для NH_2 -заміщеної молекули Сп.

Виявлено, що об'єднання молекули Сп із матеріалом стандартного електрода робить можливим перенесення електрона в електричному полі з молекули на електрод. Перенесення ж електрона на молекулу вимагає додаткових витрат енергії і можливе в разі використання електрода з лужних металів. Це приводить до того, що в молекулярних кристалах із використанням стандартних електродів буде проявлятися лише діркова провідність, а з використанням електродів із лужних матеріалів – електронна провідність.

У третьому підрозділі проведено детальне дослідження впливу електричного поля, спрямованого вздовж довгої осі молекули, на NH_2 -заміщену молекулу Сп. На рисунку 9 подано залежність енергії електронної системи молекули NH_2 -спіропірану вздовж координати реакції в разі накладення зовнішнього електричного поля.



Показано, що енергія зв'язку в молекулі за рахунок електронної системи за наявності зовнішнього електричного поля помітно знижується для обох полярностей електричного поля. Проте величина зниження залежить від полярності електричного поля. Так, у полі +0,03 а. о. вигідною є

Рисунок 9 – Залежність енергії основного стану молекули NH_2 -спіропірану від відстані $C_{\text{спіро}}-\text{O}$ в зовнішньому електричному полі

конфігурація NH_2 -Мц (виграш енергії становить 14,33 еВ), а в полі -0,03 а. о. – NH_2 -Сп. У цьому разі виграш енергії становить 9,558 еВ. Така різниця енергій повинна сприяти переходу однієї форми молекули в іншу, викликаному зовнішнім

електричним полем. Оскільки можлива ситуація, коли потрібно керувати зарядженими формами Сп і Мц, досліджено вплив зовнішнього електричного поля на катіони та аніони цих молекул. У разі катіонної форми Сп⁺ та Мц⁺-енергія електронної системи від величини зовнішнього електричного поля помітно знижується, як і в разі нейтральної системи, проте результуюче зниження енергії майже не залежить від напруженості електричного поля. Такого зниження енергії буде достатньо для того, щоб використовувати катіонну форму молекул Сп та Мц як молекулярний перемикач. Аналіз поведінки аніонів NH₂-Сп⁻ і NH₂-Мц⁻ засвідчив, що аніонні форми Сп та Мц не є перспективними для розроблення молекулярних перемикачів. В електричному полі $E = \pm 0,03$ а. о. NH₂-Сп⁻ виявився нестабільним. Крім того, ефект зниження енергії електронної систем аніонів NH₂-Сп⁻ і NH₂-Мц⁻ удвічі менший, ніж для нейтральних молекул та катіонів. Така поведінка аніонів NH₂-Сп⁻ і NH₂-Мц⁻ робить їх неперспективними для розроблення молекулярних перемикачів.

Установлено, що енергетичні бар'єри 1,5 еВ для Сп → Мц-перетворення та 1 еВ для зворотного перетворення можна подолати впливом зовнішнього електричного поля. Залежність енергії системи NH₂-заміщених Сп та Мц уздовж координат реакції від зовнішнього електричного поля подано на рисунку 6.

Як випливає з рисунка 9, впливу зовнішнього електричного поля напруженістю $E = 0,01$ а. о. достатньо для зникнення енергетичного бар'єра на шляху Мц → Сп-перетворення. Тому подальше збільшення величини зовнішнього електричного поля для цього випадку недоцільне. Оскільки на шляху переходу від Сп до Мц є потенціальний бар'єр висотою близько 1,5 еВ, це призводить до того, що електричного поля $E = -0,01$ а. о. вже недостатньо для подолання бар'єра (висота бар'єра знижується до 0,8 еВ). Збільшення величини електричного поля до $-0,02$ а. о. знижує величину бар'єра до 0,1 еВ. Отже, для перемикання NH₂-Сп → NH₂-Мц достатньо електричного імпульсу з напругою дещо вищою ніж 15 В, а для зворотного перемикання – 7,5 В.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішене актуальне завдання наноприладобудування щодо функціонування молекулярного перемикача на основі фотохромної системи Спіропіран – Мєроціанін стосовно встановлення закономірностей, які обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою та формуванням механізмів перетворень у системі Спіропіран – Мєроціанін.

1. Показано, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єра під час прямого перетворення на 36 %, а під час зворотного – на 42 %, що свідчить про можливість розроблення на її основі енергоефективної комірки пам'яті. Установлені умови безбар'єрного Мц-Сп-перетворення, тобто поворот фенільного фрагмента навколо осі С-Ph на 90° за темнових умов. Показано, що енергетично вигідним цей процес робить збудження Мц в S1-стан, а зміна конфігурацій у разі перетворення в системі

Спіропіран – Мероціанін може бути використана для реалізації комірки пам'яті із спектроскопічною диференціацією.

2. Одержано і досліджено механізм Сп-Мц-перемикання шляхом протонування молекули спіропірану без впливу випромінювання. Установлено, що перехід протона не впливає на швидкість перемикання, а швидкість реакції визначається обертальними процесами в МцН⁺-конформерах, як і в разі нейтральної системи. Згідно з результатами в цілому реакція є екзотермічною на 0,52 еВ, що є протилежністю до випадку непротонованої системи, де реакція була ендотермічною на 0,59 еВ. Водночас енергетичний бар'єр збільшився лише на 4,5 %. Лінійне збільшення напруженості зовнішнього електричного поля від 0 а. о. до 0,0075 а. о. зменшує величину енергетичного бар'єра переходу протона на 13 %.

3. Розраховані термодинамічні параметри та функції Фукуї обґрунтовують N₍₁₁₎ і O₍₃₀₎ як найбільш вірогідні центри протонування в Сп та Мц відповідно. Уперше було встановлено механізм перенесення протона в системі Сп – Мц та показано, що наявність молекули води робить цей процес кінетично доступним, у цьому разі бар'єр для опосередкованого перенесення протона на 13,4 % нижчий, ніж для прямого перенесення.

4. Досліджено взаємодію молекул Сп та Мц із різними матеріалами електродів. Розрахунок різниці електронегативностей засвідчує, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. Водночас система молекула – електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. Під час використання лужних металів (Li, Na, K) як електродів молекули Сп і Мц будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

5. Одержано залежність енергії основного стану молекули NH₂-Сп від відстані C_{спіро}-O в зовнішньому електричному полі, з якої випливає, що полем напруженістю -0,02 а. о. (що відповідає імпульсу 15 В) можна ініціювати перемикання NH₂-Сп → NH₂-Мц, а зворотне перемикання можна ініціювати полем напруженістю +0,01 а. о. (що відповідає імпульсу 7,5 В).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. O. Kovalenko Conformational states of the spiropyran molecule / **O. Kovalenko**, P. Kondratenko, Yu. Lopatkin // Int.J.Photoenergy. – 2015. – V. 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/161248>.
2. Merocyanine–spiropyran relaxation processes / **O. Kovalenko**, Yu. Lopatkin, P. Kondratenko, D. Belous // Eur. Phys. J. D. – 2018. – V. 72, № 20. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80306-4>.
3. O. Kovalenko. The Role of the charge state of the molecule and the external electric field in the functioning of molecular switches based on spiropyran molecule / **O. Kovalenko**, P. O. Kondratenko, Yu. M. Lopatkin // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V. 10, № 3. – P. 03023.
4. Kovalenko O. A computational investigation of molecular switch based on the spiropyran molecule / **O. Kovalenko**, P. Kondratenko, Yu. Lopatkin // Phys. Scripta. – 2019. – V. 94, № 10. – P. 105401.

5. Energy structure and stability of merocyanine isomers as memory elements or switches / P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, **O.A. Kovalenko**, T.M. Sakun // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2019. – V. 11, № 6. – P. 06027.
6. O. Kovalenko Why thermal isomerization of the chromic switch spiropyranmerocyanine is enhance in polar protic solvents. A computational study of the reaction mechanism / **O. Kovalenko**, M. Reguero // *Phys. Scripta.* – 2020. – V.95, №5, P. 055402.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Коваленко О.А. Исследование фотохромизма спиропиранов / **Коваленко О.А.**, Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка-2014» (Суми, 21-26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 55.
8. Потенциальная 3D-поверхность молекулы спиропирана / **Коваленко О.А.**, Гусев В., Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка-2015» (Суми, 20-25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 61.
9. O.A. Kovalenko. Proton Transfer Route in Spiropyran Molecule / **O.A. Kovalenko**, Yu. M. Lopatkin, P. A. Kondratenko // Abstract Book of «Physics, electronics, electrical engineering – 2016» Conference (Sumy, 18-22 April 2016). – Sumy, 2016. – P. 66.
10. O.A. Kovalenko. Determination of the protonation center of the spiropyran molecule / **O.A. Kovalenko**, Yu. M. Lopatkin, P. O. Kondratenko // Abstract Book of 4th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» «NANO-2016» (Lviv, 24-27 August). – Lviv, 2016. – P. 540.
11. O.A. Kovalenko. The influence of the protonation on the stability of the spiropyran and merocyanine molecules / **O.A. Kovalenko**, Yu. M. Lopatkin, P. O. Kondratenko // Conference Programme and Abstract Book of VIIth International conference for young scientists «Low temperature physics – 2016» (Kharkiv, 6-10 June 2016). – Kharkiv, 2016. – P. 157.
12. Possible route of the spiropyran-merocyanine transition / **O.A. Kovalenko**, Yu.M. Lopatkin, P.O. Kondratenko, D.A. Belous // Abstract Book of «Physics, electronics, electrical engineering – 2017» Conference (Sumy, 17-21 April 2017). – Sumy, 2017. – P. 54.
13. O.A. Kovalenko. Electrochemical Spiropyran-Merocyanine isomerization / O.A. Kovalenko, Yu. M. Lopatkin, P. O. Kondratenko // Abstract Book of 5th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» «NANO-2017» (Chernivtsi, 23-26 August). – Chernivtsi, 2017. – P. 487.
14. O.A. Kovalenko. Protonation effect on the reaction pathway of the spiropyran molecule / **O.A. Kovalenko**, Yu.M. Lopatkin, P.O. Kondratenko // Collection of Abstracts of International conference of students and young scientists in theoretical and experimental physics «HEUREKA-2017» (Lviv, 16-18 May 2017). – Lviv, 2017. – P. D15.
15. O.A. Kovalenko. Reactivity of the spiropyran molecule employing condensed fukui

- function / **O.A. Kovalenko**, Yu.M. Lopatkin, P.O. Kondratenko // Conference Programme and Abstracts Book of VIIIth International conference for young scientists «Low temperature physics – 2017» (Kharkiv, 29 May-2 June 2017). – Kharkiv, 2017. – P. 149.
16. O.A. Kovalenko. Possible conditions of increasing the rate of the $\text{SPNH}^+ \rightarrow \text{MCOH}^+$ reaction / **O.A. Kovalenko**, Yu.M. Lopatkin, P.O. Kondratenko // Abstract Book of 4-th International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations» (Migove, 19-26 August 2017). – Migove, 2017. – P. 60.
17. O.A. Kovalenko. Spiropyran-Merocyanine isomerization under electron attachment / **O.A. Kovalenko**, Yu. M. Lopatkin, P. O. Kondratenko // Abstract Book of 6th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» «NANO-2018» (Kyiv, 27-30 August). – Kyiv, 2018. – P.616.
18. Transformation mechanisms of an excited molecule on the spiropyran-merocyanine path / Kondratenko P.O., **Kovalenko O.A.**, Lopatkin Yu.M., Sakun T.N., Marinchenko A. // Abstract Book of 7th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» «NANO-2019» (Lviv, 27-30 August). – Lviv, 2019. – P. 556.
19. Коваленко О.А Релаксація електронного збудження в парі молекул спіропіран – мероціанін / **Коваленко О.А.**, Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка-2020» (Суми, 20-24 квітня 2020 р.). – Суми, 2020. – С. 42.

АНОТАЦІЯ

Коваленко О. А. Фізичні процеси в спіропіранах як елементах молегроніки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей, що обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою та формуванням механізмів перетворень у системі Сп – Мц, вивченню можливостей та умов побудови молекулярних пристроїв на їх основі.

Показано, що зміна конфігурацій під час перетворення в системі Спіропіран – Мероціанін може бути використана для реалізації комірки пам'яті зі спектроскопічною диференціацією. Запропоновано використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті, що призводить до зменшення енергетичного бар'єра в разі прямого спіропіран \rightarrow мероціанін-перетворення на 36 %, а в разі зворотного (мероціанін \rightarrow спіропіран) – на 42 %.

Одержано і досліджено механізм Сп-Мц-перемикання без впливу випромінювання: шляхом протонування молекули спіропірану. Установлено, що перехід протона не впливає на швидкість перемикання, а швидкість реакції визначається обертальними процесами в МцН⁺-конформерах, як і в разі нейтральної системи. З'ясовано, що в цілому реакція є екзотермічною, що є протилежністю до випадку непротонуваної системи, де реакція була ендотермічною. Установлено, що

лінійне збільшення напруженості зовнішнього електричного поля зменшує величину енергетичного бар'єра переходу протона.

Розраховано термодинамічні параметри та функції Фукуї, які обґрунтовують $N_{(11)}$ і $O_{(30)}$ як найбільш імовірні центри протонування в Сп та Мц відповідно. Установлено механізм перенесення протона в системі Сп – Мц та показано, що наявність молекули води робить цей процес кінетично доступним, у цьому разі бар'єр для опосередкованого перенесення протона нижчий, ніж для прямого перенесення.

Досліджено взаємодію молекул Сп та Мц із різними матеріалами електродів. Показано, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. Водночас система молекула – електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. Під час використання лужних металів (Li, Na, K) як електродів молекули Сп і Мц мають постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

Одержано залежність енергії основного стану молекули NH_2 -Сп від відстані $C_{спиро}-O$ в зовнішньому електричному полі. Установлено, що імпульсом 15 В можна ініціювати перемикання NH_2 -Сп \rightarrow NH_2 -Мц, а зворотнє перемикання можна ініціювати імпульсом 7,5 В.

Ключові слова: молекулярний перемикач, фотохромні матеріали, конформаційні перетворення, комірка пам'яті, спіропіран, мероціанін.

АННОТАЦІЯ

Коваленко О. А. Физические процессы в спиropиранах как элементах молеrроники. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2021.

Диссертация посвящена установлению закономерностей, обуславливающих связь между молекулярной энергетической структурой и формированием механизмов преобразований в системе Сп – Мц, изучению возможностей и условий построения молекулярных устройств на их основе.

Показано, что изменение конфигураций при преобразовании в системе Спиropиран – Мероцианин может быть использовано для реализации ячейки памяти со спектроскопической дифференциацией. Предложено использование С1 как заместителя в индолиновом фрагменте, что приводит к уменьшению энергетического барьера при прямом спиropиран \rightarrow мероцианин-преобразовании на 36 %, а при обратном (мероцианин \rightarrow спиropиран) – на 42 %. Определены условия безбарьерного мероцианин \rightarrow спиropиран-преобразования, а именно поворот фенильного фрагмента вокруг оси C-Ph на 90° при темновых условиях.

Получен и исследован механизм Сп-Мц-переключения без влияния излучения: путем протонирования молекулы спиropирана. Выяснено, что переход протона не влияет на скорость переключения между формами спиropирана, а скорость реакции определяется вращательными процессами в McH^+ -конформерах, как и в случае нейтральной системы. Продемонстрировано, что в целом реакция является

экзотермической, что противоположно случаю непротонованной системы, где реакция была эндотермической. Установлено, что линейное увеличение напряженности внешнего электрического поля уменьшает величину энергетического барьера перехода протона.

Рассчитаны термодинамические параметры и функции Фукуи, обосновывающие $N_{(11)}$ и $O_{(30)}$ как наиболее вероятные центры для протонирования в Сп и Мц соответственно. Предложен механизм переноса протона в системе Сп – Мц и показано, что наличие молекулы воды делает этот процесс кинетически доступным, при этом барьер для опосредованного переноса протона ниже, чем для прямого переноса.

Исследовано взаимодействие молекул Сп и Мц с различными материалами электродов. Показано, что электроды из Ag, Au, Pt, Pd образуют стабильные химические связи с молекулой. При этом система молекула – электрод имеет слабую полярность, однако является электронейтральной. При использовании в качестве электродов щелочных металлов (Li, Na, K) молекулы Сп и Мц имеют постоянный отрицательный заряд, локализованный на пирановом фрагменте.

Получена зависимость энергии основного состояния молекулы NH_2 -Сп от расстояния $C_{\text{спиро}}-O$ во внешнем электрическом поле. Показано, что в поле напряженностью $+0,03$ а. е. энергетически выгодной является конфигурация NH_2 -Мц (выигрыш энергии по сравнению с NH_2 -Сп составляет $14,33$ эВ), а в поле напряженностью $-0,03$ а. е. энергетически выгодной является конфигурация NH_2 -Сп (выигрыш энергии по сравнению с NH_2 -Мц составляет $9,56$ эВ). Такая разница энергий способствует переходу одной формы молекулы в другую, вызванная внешним электрическим полем. Продемонстрировано, что импульсом 15 В можно инициировать переключение NH_2 -Сп \rightarrow NH_2 -Мц, а обратное переключение можно инициировать импульсом $7,5$ В.

Ключевые слова: молекулярный переключатель, фотохромные материалы, конформационные преобразования, ячейка памяти, спиропиран, мероцианин.

ABSTRACT

Kovalenko O. A. Physical processes in spiroopyrans as elements of moletronics. – Manuscript.

Thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.01 – physics of devices, elements and systems. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The thesis is devoted to the establishment of regularities that determine the relationship between the molecular energy structure and the formation of transformation mechanisms in the Spiropyran-Merocyanine system. Also it aims to study possibilities and conditions for building molecular devices based on the spiroopyran molecule.

It has been shown that changes of (in) configurations during the transformation in the spiroopyran-merocyanine system can be used to implement a memory cell with spectroscopic differentiation. It has been proposed to use a Cl as a substitute in the indoline moiety that leads to the decreasing of the energy barrier by 36 % in the direct conversion

and by 42 % in the reverse conversion.

The mechanism of the Sp-Mc conversion (switching) without irradiation influence has been obtained and investigated. It can be achieved by protonation of the spiropyran molecule. It has been found that proton transfer has no effect on the switching rate. Rotational processes of McH^+ conformers are the rate determining steps. It has been found out that the overall reaction is exothermic, that is opposite to the case of the non-protonated system, where it was endothermic. It has been demonstrated that a linear increasing of the external electric field strengths decreases the energy barrier during proton transfer.

The thermodynamic parameters and Fukui functions have been calculated. They substantiate $\text{N}_{(11)}$ and $\text{O}_{(30)}$ as the most probable protonation centers in the Sp and Mc, respectively. The mechanism of the proton transfer in the Sp-Mc system has been studied and it was shown that the intervention of a water molecule of the solvent environment makes this process kinetically accessible. At the same time, it was found that the barrier for the mediated proton transfer is lower than the one for the direct migration.

The interaction of Sp and Mc molecules with different electrode materials has been studied. It has been shown that Ag, Au, Pt, Pd electrodes ensure the formation of stable chemical bonds with molecule. In this case, the molecule-electrode system may have weak polarity, but it will be electroneutral. When alkaline metals (Li, Na, K) used as electrodes, spiropyran and merocyanine molecules will have a constant negative charge localized on the pyran moiety.

The dependence of the ground state energy of the $\text{NH}_2\text{-Sp}$ molecule from the $\text{C}_{\text{Spiro-O}}$ distance in an external electric field has been obtained. It has been ascertained that $\text{NH}_2\text{-Sp} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Mc}$ switching can be initiated with 15 V impulse and for the reverse switching 7.5 V impulse will be enough.

Keywords: molecular switch, photochromic materials, conformational transformations, memory cell, spiropyran, merocyanine.

Підписано до друку 22.02.2021.

Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 1,5. Тираж 100 пр. Зам. № 141.

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.