

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Коваленко Ольга Андріївна

УДК 621.383:539.19

**ДИСЕРТАЦІЯ**

Фізичні процеси в спіропіранах як елементах молетроніки

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.А. Коваленко

Науковий керівник – Лопаткін Юрій Михайлович, д-р фіз.-мат. наук, професор

Суми – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Коваленко О.А.* Фізичні процеси в спіропіранах як елементах молетроніки.  
– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню фізичних процесів в системі Спіропіран (Сп)-Мероціанін (Мц), встановленню закономірностей, які обумовлюють зв'язок між молекулярною енергетичною структурою та формуванням механізмів перетворень у системі Спіропіран-Мероціанін, вивченню можливостей та умов побудови молекулярних пристроїв на їх основі.

Для досягнення поставленої мети досліджено механізм Сп-Мц перетворення. Показано, що трансформація Сп в Мц нелінійна і складається з ланцюга конформаційних перетворень. Установлено, що трансформація починається з розриву зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$  та перегібридизації атомних орбіталей вуглецю з  $sp^3$  на  $sp^2$ . Перегібридизація орбіталей вказує на те, що два ароматичні кільця більше не перпендикулярні. Це приводить до переходу від Сп до метастабільного стану ССС. Визначені подальші конформаційні перетворення. Досліджено та обгрунтовано можливість існування кінцевого стану у двох формах: ТТТ та ТТС. Результати розрахунків показали, що обидва ротамери знаходяться в потенціальних енергетичних ямах, а різниця енергій становить 0,05 еВ. Отже, ці дві форми Мц є рівновірогідними. Показано, що для Сп-Мц перетворення необхідно подолати енергетичний бар'єр близько 1,5 еВ, при зворотньому перетворенні – 1 еВ. Отримана 3Д діаграма потенціальної поверхні вказує на однозначний результат трансформації Мц в Сп, а саме про встановлення зв'язку між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та О.

Установлено, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті, призводить до зменшення висоти енергетичних бар'єрів при  $S_1 \rightarrow M_2$  та зворотній трансформаціях майже у півтора рази. У такому випадку, молекула  $M_2$  може перетворитися на молекулу  $S_1$ , подолавши потенціальний бар'єр висотою 0,6 еВ. Розраховано спектри поглинання заміщених молекул  $S_1$  та  $M_2$ , з яких видно, що замісники несуттєво впливають на характер спектрів поглинання. Вперше проведено дослідження можливості безбар'єрного  $M_2-S_1$  перетворення. Встановлено, що таке перетворення можливе за умови повороту фенільного фрагмента на  $90^\circ$ , але вимагає енергії близько 1 еВ, що майже у два рази більше ніж енергетичний бар'єр при  $M_2 \rightarrow S_1$  перетворенні. З розрахованої енергетичної структури молекули мероціаніну в залежності від кута повороту фенільної частини щодо площини молекули видно, що збудження молекули мероціаніна в  $S_1$ - стан робить енергетично вигідним поворот фенільного фрагмента на  $90^\circ$ . При цьому енергетична відстань  $\Delta E (S_0 \rightarrow S_1)$  зменшується до 0,58 еВ, що забезпечує швидку безвипромінювальну релаксацію збудження молекули. Установлено, що конкуруючий процес до повороту фенільного фрагмента відносно площини молекули на  $90^\circ$  – такий же поворот індолінового фрагмента навколо осі Сспіро-С, не призводить до перетворення молекули мероціаніна в молекулу спіропірана.

Дослідження впливу внесення у систему електрона та «дірки» показало, що в аніонній формі екстраелектронна щільність буде спостерігатися в нітро групі бензопіранового фрагменту, в катіонній – в індоліновій частині молекули. Отримані значення енергій свідчать про те, що внесення у систему електрона стабілізує  $M_2$  відносно  $S_1$  на 0,54 еВ на відміну від нейтральної системи. Отже,  $M_2^- \rightarrow S_1^-$  трансформація не є спонтанною, тоді як у нейтральній системі енергетичний бар'єр між  $S_1$  та  $S_1$  складає всього 0,01 еВ і свідчить про можливість швидкого  $S_1-S_1$  переходу. На відміну від аніонів, при внесенні в молекулу «дірки»  $S_1^+$  залишається більш стабільним, ніж  $M_2^+$  на 0,26 еВ. Ізомеризаційний шлях  $S_1^+ \rightarrow M_2^+$  подібний до нейтрального шляху.

Уперше досліджено взаємодію заміщених молекул Сп та Мц із різними матеріалами електродів. З'ясовано, що незалежно від природи замісника в індоліновому фрагменті величина енергетичного бар'єра на шляху від Сп до Мц внаслідок  $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридізації становить близько 1,5 еВ, а на зворотному шляху близько 1 еВ. Встановлено, що електронегативність Сп закономірно збільшується при переході від донорних до акцепторних замісників. При цьому виявилось, що вплив точки приєднання замісника до індолінового фрагменту не великий. Не суттєво змінюються величини електронегативностей і при обміні замісниками на кінцях молекули. Подібно до молекули Сп, електронегативність Мц закономірно збільшується при переході від донорних до акцепторних замісників. Проте, в цьому випадку обмін замісників місцями призводить до суттєвої зміни величини електронегативності, що викликане несиметричністю молекули Мц. Аналіз різниці електронегативностей між молекулою та матеріалом електрода показав, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. При цьому система молекула-електрод має слабку полярність, проте є електронеутральною. При використанні у ролі електродів лужних металів (Li, Na, K) різниця електронегативностей досягає значних величин, що дозволяє стверджувати, що отримано хімічний зв'язок з високою полярністю, при якій електрод майже повністю віддає один електрон. У такому випадку молекули Сп і Мц будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті. Встановлено, що об'єднання молекули Сп з 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 при використанні електрода з лужних металів. Це приводить до того, що в молекулярних кристалах з використанням стандартних електродів буде проявлятися лише діркова провідність, а з використанням електродів з лужних матеріалів – електронна провідність.

Досліджено вплив зовнішнього однорідного електричного поля на систему  $NH_2$ -Сп –  $NH_2$ -Мц. Уперше показано, що в полі напруженістю +0,03 а.о.

енергетично вигідною є конфігурація  $\text{NH}_2\text{-Mц}$  (виграш енергії порівняно з  $\text{NH}_2\text{-Sp}$  складає 14,33 eВ), а в полі напруженістю -0,03 а.о. енергетично вигідною є конфігурація  $\text{NH}_2\text{-Sp}$  (виграш енергії порівняно з  $\text{NH}_2\text{-Mц}$  складає 9,56 eВ). Така різниця енергій сприяє переходу однієї форми молекули в іншу, викликаному зовнішнім електричним полем.

Уперше отримано залежність енергії основного стану  $\text{NH}_2\text{-заміщених Sp та Mц}$  уздовж координат реакції у зовнішньому електричному полі, з якої випливає, що зовнішнього електричного поля напруженістю  $E = 0,01$  а.о. достатньо для зникнення енергетичного бар'єра на шляху  $\text{Mц} \rightarrow \text{Sp}$  перетворення. Тому подальше збільшення величини зовнішнього електричного поля для цього випадку недоцільне. Показано, що для подолання енергетичного бар'єра на шляху  $\text{Sp} \rightarrow \text{Mц}$  перетворення, електричного поля  $E = -0,01$  а.о. вже недостатньо. Збільшення величини електричного поля до  $E = -0,02$  а.о. понижує величину бар'єра з 1,5 eВ до 0,1 eВ. Отже, вперше показано, що ініціювати  $\text{NH}_2\text{-Sp} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Mц}$  перемикання можна ініціювати за допомогою електричного імпульсу з напругою дещо вищою 15 В, а зворотнє перемикання - 7,5 В.

Отримано і досліджено механізм  $\text{Sp-Mц}$  перемикання без впливу випромінювання, а саме: шляхом протонування молекули спіропірана. Встановлено, що перехід протону не впливає на швидкість перемикання, а швидкість реакції визначається обертальними процесами в  $\text{MцNH}^+$  конформерах, як і у випадку нейтральної системи. Тому, якщо метою буде отримання найбільш стабільного  $\text{MцNH}^+$  ізомера, то модифікації в системі повинні спрямовуватися на зменшення бар'єрів ізомеризації  $\text{MCH}^+$ , враховуючи, що ці етапи визначають швидкість перетворення. Згідно з результатами, в цілому реакція  $\text{SpNH}^+ \rightarrow \text{MцOH}^+$  є екзотермічною на 0,52 eВ, що є протилежністю до випадку непротонуваної системи, де реакція була ендотермічною на 0,59 eВ. При цьому, енергетичний бар'єр збільшився лише на 4,5%.

Уперше розраховані термодинамічні параметри та функції Фукуї для системи  $\text{Sp-Mц}$ , які обґрунтовують  $\text{N}_{(11)}$  та  $\text{O}_{(30)}$  як найбільш вірогідні центри протонування в  $\text{Sp}$  та  $\text{Mц}$  відповідно. Це узгоджується з результатами,

отриманими з використанням термодинамічного підходу. Показано, що реакція протонування Сп має енергетичний бар'єр 0,04 еВ, тому можна передбачити, що рівновага між Сп та СпН<sup>+</sup> встановлюється швидко.

Уперше було встановлено механізм перенесення протону в системі Сп-Мц та показано, що присутність молекули води робить цей процес кінетично доступним, при цьому бар'єр для опосередкованого переносу протона на 13,4% нижче, ніж для прямого перенесення.

Уперше досліджено вплив зовнішнього електричного поля на процес перенесення протону. Встановлено, що із лінійним збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля від 0 до 0,0075 а.о. спостерігається лінійне зменшення величини енергетичного бар'єру переходу протона на 13%. Таким чином, використовуючи зовнішнє електричне поле, прикладене у певному напрямку, можна пришвидшити СпNH<sup>+</sup>-МцОН<sup>+</sup> перетворення.

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

### Список публікацій здобувача за темою дисертації

#### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. О. Kovalenko. Conformational states of the spiropyran molecule / **О. Kovalenko**, P. Kondratenko, Yu. Lopatkin // Int.J.Photoenergy. – 2015. – V. 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/161248>.

2. Merocyanine–spiropyran relaxation processes / **О. Kovalenko**, Yu. Lopatkin, P. Kondratenko, D. Belous // Eur. Phys. J. D. – 2018. – V. 72, № 1. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80306-4>.

3. О. 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 / **О. Kovalenko**, P. O. Kondratenko, Yu. M. Lopatkin // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V. 10, № 3. – P. 03023.

4. О. Kovalenko. A computational investigation of molecular switch based on the spiropyran molecule / **О. 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). – Sumy, 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  $SPNH^+ \rightarrow MCOH^+$  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.

## SUMMARY

*Kovalenko O.A.* Physical processes in spiropyran 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 spiropyran molecule.

In order to achieve the goal, the mechanism of Sp-Mc transformation has been investigated. It has been shown that Sp-Mc transformation is nonlinear and consists of a chain of conformational transformations. It has been established that the transformation begins with the breaking of the C<sub>spiro</sub>-O bond and further rehybridization of carbon atomic orbitals from sp<sup>3</sup> to sp<sup>2</sup>. Rehybridization of the orbitals indicates that the two aromatic rings are no longer orthogonal. It leads to the transition from Sp to the metastable CCC state. Further conformational transformations have been determined. The possibility of the existence of the final state in two forms: TTT and TTC has been investigated and substantiated. The results of the calculations has showed that both rotamers are in potential energy wells, and the energy difference between them is 0.05 eV. Therefore, these two forms of Mc are equally probable. Has

been shown that the energy barrier of about 1.5 eV should be overcome during Sp  $\rightarrow$  Mc transformation, for the reverse transformation energy barrier is 1 eV. Obtained 3D diagram of the potential surface indicates an unambiguous result of the transformation of Mc to the Sp, namely, the establishment of a bond between C<sub>spiro</sub> and O atoms.

It has been found that the use of Cl as a substituent in the indoline moiety leads to a decrease in the height of energy barriers of Sp  $\rightarrow$  Mc and reverse transformations by almost 1.5 times. In this case, the Mc molecule can be transformed to the Sp molecule, overcoming a potential barrier of 0.6 eV. The absorption spectras of the substituted Sp and Mc molecules have been calculated. It can be seen that substituents don't significantly affect on the character of the absorption spectras. An investigation of the possibility of barrierless Mc-Sp conversion was taken for the first time. It has been established that such transformation is possible if the phenyl moiety is rotated by 90°. This requires an energy of about 1 eV, that is almost twice more than the energy barrier of the Mc  $\rightarrow$  Sp conversion.

From the calculated energetic structure of the merocyanine molecule depending on the angle of rotation of the phenyl moiety relative to the plane of the molecule it can be seen that excitation of the Mc to the S<sub>1</sub> state makes energetically advantageous the rotation of the phenyl moiety by 90°. In this case, the energy distance  $\Delta E$  (S<sub>0</sub>  $\rightarrow$  S<sub>1</sub>) decreases to 0.58 eV. Such decrease of the energy distance greatly accelerates the rapid nonradiative relaxation of the molecule's excitation. It has been found that competing process to a rotation of the phenyl moiety by 90° relative to the plane of the the molecule – a rotation of the indoline moiety around the C<sub>spiro</sub>-C axis doesn't lead to the Mc-Sp conversion.

The study of the effect of insertion an electron and a "hole" into the system has showed that in the anionic form the extraelectronic density is observed in the nitro group of the benzopyran moiety, in the cationic form - in the indoline part of the molecule. The obtained energies indicate that electron insertion into the system stabilizes Mc relative to Sp by 0.54 eV in contrast to the neutral system. Thus, the Mc  $\rightarrow$  Sp transformation is not spontaneous, while in the neutral system the energy barrier between CCC and Sp is only 0.01 eV. This indicates the possibility of a fast CCC-Sp

transition. In contrast to anions,  $\text{Sp}^+$  remains more stable than  $\text{Mc}^+$  by 0.26 eV after insertion of a “hole” to the molecule. The  $\text{Sp}^+ \rightarrow \text{Mc}^+$  isomerization path is similar to the neutral one.

The interaction of substituted Sp and Mc molecules with different electrode materials has been studied for the first time. Regardless of the nature of the substituent in the indoline moiety, the magnitude of the energy barrier on the  $\text{Sp} \rightarrow \text{Mc}$  pathway is about 1.5 eV due to  $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$  rehybridization, and 1 eV for reverse  $\text{Mc} \rightarrow \text{Sp}$  pathway. It has been established that electronegativity of the molecules naturally increases when the substituent is replaced from the electron donating to the electron acceptor. It turned out that the influence of substituent's attachment point to the indoline moiety isn't great. Values of electronegativity change insignificant during the substituents exchange at the ends of the molecule. Similarly, to Sp, electronegativity of Mc increases in a regular manner during transition from donor to acceptor substituents. However, in this case, exchange of substituent's places leads to significant change of the electronegativity value. It is caused by asymmetry of the Mc molecule. Analysis of the difference in electronegativity between molecule and electrode material has showed that Ag, Au, Pt, Pd electrodes form stable chemical bonds with molecule. In this case, the molecule-electrode system may have weak polarity, but it will be electroneutral, The electronegativity difference reaches significant values when alkaline metals (Li, Na, K) are used as electrodes. This allows us to assert that we have obtained a chemical bond with high polarity in which an electrode almost completely gives an electron. Thus, spiropyran and merocyanine molecules will have a constant negative charge localized on the pyran fragment. It has been established that interconnection of the Sp molecule with material of a standard electrode makes possible electron transfer from the molecule to an electrode in electric field. Electron transfer to the molecule requires additional energy costs. It is possible using electrode based on alkaline metals. This leads to the fact that in molecular crystals only hole conductivity will be exhibited with the use of standard electrodes. Electrical conductivity will be exhibited with the use of electrodes based on the alkaline metals. The influence of an external homogeneous electric field on the  $\text{NH}_2\text{-Sp} - \text{NH}_2\text{-Mc}$  system has been studied. It has been shown for

the first time, that in the field of  $E = +0.03$  a.u. the  $\text{NH}_2\text{-Mc}$  configuration is favorable (energy gain is  $14.33\text{eV}$ ), in the field of  $E = -0.03$  a.u.  $\text{NH}_2\text{-Sp}$  configuration is favorable (energy gain is  $9.558\text{eV}$ ). Such difference between energies should assist the transition from one form of molecule to another caused by external electric field.

The dependence of the ground state energy of  $\text{NH}_2$ -substituted Sp and Mc along the reaction coordinates in the external electric field has been obtained for the first time. It has been found that imposing an external electric field  $E = 0.01$  a.u. is enough for the disappearance of the barrier on the  $\text{Mc} \rightarrow \text{Sp}$  transition path. Therefore, further increase of the magnitude of the external electric field for this case is purposeless. It has been shown that electric field  $E = -0.01$  a.u. isn't enough to overcome a barrier that exists on the  $\text{Sp} \rightarrow \text{Mc}$  reaction path. Increasing of electric field to  $-0.02$  a.u. leads to the decreasing of a barrier height from  $1.5$  eV to  $0.1$  eV. Therefore, it has been shown that for initiating a  $\text{NH}_2\text{-Sp} \rightarrow \text{NH}_2\text{-Mc}$  switching it is necessary to set up a pulse of electric field with a voltage somewhat higher than  $15$  V, and the reverse switching  $-7.5$  V.

The mechanism of Sp-Mc switching without irradiation influence has been obtained and investigated. It can be achieved by protonation of the Sp molecule. It has been established that the proton transfer does not affect on the switching rate, the rate-determining step belongs to rotational processes of  $\text{McH}^+$  conformers as in the case of a neutral system. Therefore, if the goal is to obtain the most stable  $\text{McH}^+$  isomer, the modifications on the system should be directed to decrease the Mc isomerization barriers given that these are the rate determining steps. According to obtained results, the overall  $\text{SpH}^+ \rightarrow \text{McH}^+$  reaction is exothermic by  $0.52$  eV, opposite to the case of the non-protonated system, where it was endothermic by  $0.59$  eV. At the same time, the energy barrier increased only by  $4.5\%$ .

The thermodynamic parameters and Fukui functions for the Sp-Mc system have been calculated for the first time. They substantiate  $\text{N}_{(11)}$  and  $\text{O}_{(30)}$  as the most probable protonation centers in Sp and Mc, respectively. It has been shown that the protonation reaction of Sp has an energy barrier of  $0.04$  eV, so it can be predict that the equilibrium between Sp and  $\text{SpH}^+$  species is rapidly established.

The mechanism of proton transfer in the Sp-Mc system was established for the first time and it has been shown that the intervention of a water molecule makes this process kinetically accessible. The barrier for the mediated proton transfer is lower than the one for the direct migration by 13.4%.

The influence of the external electric field on the proton transfer process has been investigated for the first time. It has been established that linear increase of the external electric field strength(intensity) from 0 to 0.0075 a.u. reduces the value of the energy barrier of the proton transfer by 13%. Thus, SpNH<sup>+</sup>-McOH<sup>+</sup> transformation can be accelerating by applying external electric field in a specific direction.

**Key words:** molecular switch, photochromic materials, conformational transformations, memory cell, spiropyran, merocyanine.

### **The publication list of the applicant of PhD thesis**

#### **1. Works containing main scientific results**

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, № 1. <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. O. Kovalenko. 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 enhanced in polar protic solvents. A computational study of the reaction mechanism / O. Kovalenko, M. Reguero // *Phys. Scripta.* – 2020. – V.95, №5, P. 055402.

## 2. Scientific works of probatory character

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). – Sumy, 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  $SPNH^+ \rightarrow MCOH^+$  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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
1. МОЛЕКУЛЯРНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) ..	26
1.1    Одномолекулярні електронні пристрої: експериментальні дослідження та концепції проектування .....	26
1.1.1    Молекулярні транзистори .....	28
1.1.2    Молекулярні діоди.....	32
1.1.3    Молекулярні конденсатори.....	35
1.1.4    Молекулярні перемикачі .....	37
1.1.5    Класифікація перемикачів за зовнішніми стимулами.....	37
1.1.6    Класифікація молекулярних перемикачів за внутрішніми властивостями, що змінюються .....	40
1.2    Спіропіран: універсальний клас фотохромних молекул.....	42
Висновки до розділу 1 .....	44
2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРАНСФОРМАЦІЇ СПІРОПІРАН-МЕРОЦІАНІН .....	46
2.1    Вибір методів для моделювання фізичних процесів у системі Спіропіран-Мероціанін та базові співвідношення, які у них використовуються.....	47
2.2    Дослідження найбільш доцільної комбінації функціонал-базисний набір для проведення розрахунків методом DFT .....	53
2.3    Обґрунтування коректності використання напівемпіричних методів для трудомістких розрахунків .....	56
2.4    Моделювання фізичних процесів запису інформації на основі системи Спіропіран-Мероціанін .....	58



2.5	Моделювання фізичних процесів стирання інформації на основі системи Спіропіран-Мероціанін .....	68
	Висновки до розділу 2 .....	76
3.	ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ ЯК ЗОВНІШНЬОГО СТИМУЛА ДЛЯ ПЕРЕМИКАННЯ У СИСТЕМІ СПІРОПІРАН-МЕРОЦІАНІН.....	78
3.1	Визначення бажаних центрів протонування в молекулах Спіропірана та Мероціаніна. Термодинамічний критерій .....	79
3.1.1	Визначення локальної реактивності за функцією Фукуї.....	81
3.2	Ізомеризаційний шлях $SpNH^+ \rightarrow MzOH^+$ перетворення .....	94
3.3	$SpNH^+ \rightarrow MzOH^+$ ізомеризаційний шлях у водному середовищі .....	97
3.4	Вплив зовнішнього електричного поля на пониження енергетичного бар'єру при переході протону .....	101
	Висновки до розділу 3 .....	103
4.	МЕХАНІЗМ ФУНКЦІОНУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕМИКАЧА НА ОСНОВІ СИСТЕМИ СПІРОПІРАН-МЕРОЦІАН У РІЗНИХ ЗАРЯДОВИХ СТАНАХ.....	104
4.1	Вплив зарядових станів на функціонування молекулярного перемикача без дії зовнішнього електричного поля .....	105
4.2	Вплив зарядових станів на функціонування молекулярного перемикача під дією зовнішнього електричного поля.....	111
4.3	Вплив зовнішнього електричного поля на оборотне перемикання в системі Спіропіран-Мероціанін.....	119
	Висновки до розділу 4 .....	123
	ОСНОВНІ ВИСНОВКИ .....	125
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
	ДОДАТОК А	

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

СП – Спіропіран

Мц – Мероціанін

УФ – ультрафіолетове випромінювання

МцОН<sup>+</sup> – протонувана форма мероціаніна

NO<sub>2</sub> – нітрогрупа

СПNH<sup>+</sup> – протонувана форма спіропірана

DFT – теорія функціоналу щільності

AM1 – напівемпіричний метод розрахунку (з англ. Austin Model 1)

СТМ – скануюча тунельна мікроскопія

РТД – резонансний тунельний діод

ВЗМО – вища зайнята молекулярна орбіталь

НВМО – нижча вільна молекулярна орбіталь

Бп – Бензопіран

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день однією з важливих задач нанотехнологій є розробка багатфункціональних наноматеріалів, які можуть бути використані у сенсорах, логічних воротах, інтелектуальних та високопродуктивних оптоелектронних нанопристроях [1-3]. Поєднання наноматеріалів з фотохромними молекулами дозволяє досягти зворотних змін не тільки в геометричній структурі, а й в електронних властивостях та наномасштабній механіці, викликаних дією світла.

Пристрої, на основі фотохромних молекул, обіцяють бути багатфункціональними, недорогими та гнучкими. Завдяки чутливості фотохромних молекул, світло може використовуватись як зовнішнє джерело дистанційного керування пристроями [4-6]. Використання світла як стимулу є надзвичайно привабливим з декількох причин: це дешевий, неінвазивний, чистий, легко адресований інструмент для ініціювання молекулярного перемикання [7, 8]. Зміни на рівні однієї молекули, такі як геометрія, електронна структура, дипольний момент можуть призвести до різноманітних властивостей на рівні матеріалів, включаючи форму, агрегаційну поведінку, провідність, магнетизм, флуоресценцію тощо [9-13].

Фотохромні молекули можуть бути компонентами таких нанопристроїв, як молекулярні конденсатори та елементи пам'яті, польові транзистори, оптоелектронні пристрої. А із розвитком інформаційних технологій повстає питання у зберіганні дуже великого об'єму інформації. При використанні фотохромних молекул як елементів пам'яті потенційно можна досягти щільності пам'яті у  $10^{18}$  біт  $\text{мм}^{-3}$  [14-17].

Окрім електроніки, фотохроми можуть також бути використані у біомедицині: для біомедичних зображень та для доставки ліків [18-23]. Властивість фотохромів до оборотних змін може бути корисною у повсякденному житті, наприклад, у кнопках, ручках, важелях, які використовуються для включення та вимкнення побутових приладів та інших

пристроїв. У наш час фотохромні сполуки уже широко використовуються у лінзах сонцезахисних окулярів: спочатку світлих, які потім темніють під сонцем [24]. Також ці сполуки присутні в косметиці та одязі.

Щоб мати практичне застосування, фотохромний процес має бути повторюваним багато разів ( $>10^6$ ), тобто молекула повинна мати низьку втому. Перетворення молекули з однієї форми в іншу повинно бути ефективним та доречним для кінцевого використання.

Пошук та створення матеріалів на основі фотохромів ускладнюється тим, що їх поведінка при перемиканні, 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 призводить до надзвичайно різних макроскопічних властивостей.

Фізичні процеси, що відбуваються під час Сп  $\rightarrow$  Мц трансформації є досить складними. Більшість експериментальних робіт зводиться до вивчення кінцевих станів та властивостей, без аналізу фізичних процесів, що протікають під час їх утворення.

На сьогоднішній день відомий певний об'єм як теоретичних, так і експериментальних результатів, присвячених розробці та синтезу фотохромних сполук, об'єднанню їх з різними матеріалами, вивченню впливу різних зовнішніх стимулів на поведінку системи [25-29]. Але при цьому актуальними залишаються питання стосовно пошуку сполук, які одночасно будуть проявляти швидкий відгук до зовнішніх стимулів та стабільне з'єднання з електродами. Маловивченими є механізми перетворень у системі Сп-Мц, перемикання електричної провідності, пошуки шляхів встановлення стабільної комбінації молекула-електрод.

Таким чином, розвиток теоретичних моделей, що дозволяють якісно описати процес функціонування молекулярного перемикача на основі молекули спіропірана та встановити необхідні умови для формування стабільних структур з високими фізико-механічними показниками, набуває вагомого значення.

Ці невирішені питання визначили напрям досліджень дисертаційної роботи та обумовили її актуальність. Таким чином, з точки зору отримання результатів з можливістю їх практичного використання у розробці одномолекулярного перемикача актуальним завданням є проведення досліджень системи Сп-Мц та фундаментальне 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 отримані під час виконання держбюджетних тем: «Дослідження органічних сполук як елементів молетроніки» (№ 0113U005171, 2013-2015 рр.), «Квантово-механічне дослідження фізичних процесів в органічних системах» (№ 0116U002955, 2016-2018 рр.); «Розробка фізичних основ елементів молетроніки» (№ 0119U101784, 2019-2021 рр.); «Фазовий склад, електрофізичні та магніторезистивні властивості багатокомпонентних (високоентропійних) плівкових сплавів» (№ 0118U003580, 2020 р.) та у рамках проекту Eminence II програми Erasmus Mundus Європейської комісії (2016-2017 рр.). Дисертантка брала участь як виконавець у проведенні досліджень у вищезазначених НДР.

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

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- дослідити енергетичну структуру молекули спіропірану, зокрема високо збуджені молекулярні стани та спектральні характеристики молекул для отримання механізму фотохромізма;

- визначити конформаційні перетворення мероціаніну – «відкритої» форми молекули спіропірану, обґрунтувати існування найбільш ймовірних ротамерів. Дослідити процес перегібридизації молекули спіропірану, що має місце при перетворенні молекули Сп в Мц;

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

- дослідити процес протонування молекули Сп, який може сприяти процесу перегібридизації, що в свою чергу може забезпечити умови для створення єдиної  $\pi$ -електронної системи.

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

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

**Предмет досліджень** – структурні та електронні перетворення, що мають місце під час трансформації в системі Сп-Мц як елементу наноперемикача.

**Методи:** обчислювальні методи, мета яких полягає у вивченні механізмів в молекулярних системах, описі процесів, що відбуваються на молекулярному рівні, починаючи від поглинання енергії до утворення кінцевого продукту. Ці методи передбачають отримання якісної інформації про досліджуваний об'єкт, починаючи від опису координат реакції, розташованих на потенціальній енергетичній поверхні і закінчуючи мінімальною енергією кінцевого стану, розташованого на потенціальній енергетичній поверхні основного стану. Інструменти, що дозволяють моделювати процеси, що відбуваються після фотозбудження, доступні в квантово-хімічних програмах. У даній роботі були використані три програмні пакети: HyperChem, MORAC2016, Gaussian16. Для отримання механізму Сп-Мц трансформації у вигляді 3Д поверхні застосовувався пакет програм Matlab. Для моделювання досліджуваної системи та основних механізмів перетворень використовувалась теорія функціоналу щільності [30, 31]. У випадках, коли потрібно отримати лише якісну інформацію (тренд), використовувались напівемпіричні методи розрахунків [32, 33].

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Уперше встановлено, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єру при прямому перетворенні на 36%, а при зворотньому – на 42%, що дозволяє зробити комірку пам'яті більш енергоефективною. Знайдено умови безбар'єрного Мц-Сп перетворення, а саме: поворот фенільного фрагмента навколо осі С-Ph на 90° при темнових умовах.

2. Уперше отримано залежність енергії основного стану молекули NH<sub>2</sub>-Сп від відстані С<sub>спіро</sub>-О в зовнішньому електричному полі, з якої випливає, що полем напруженістю -0,02 а.о (що відповідає імпульсу в 15 В) можна ініціювати перемикання NH<sub>2</sub>-Сп → NH<sub>2</sub>-Мц, а зворотнє перемикання можна ініціювати полем напруженістю +0,01 а.о. (що відповідає імпульсу в 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. При цьому система молекула-електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. При використанні у ролі електродів лужних металів (Li, Na, K) молекули Сп і Мц будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

4. Уперше обгрунтовано N<sub>(11)</sub> та O<sub>(30)</sub> як найбільш вірогідні центри протонування в Сп та Мц відповідно. Було встановлено механізм перенесення протону в системі Сп-Мц та показано, що присутність молекули води робить цей процес кінетично доступним, при цьому бар'єр для опосередкованого переносу протона на 13,4% нижче, ніж для прямого перенесення.

**Практичне значення отриманих результатів.** У дисертаційній роботі була запропонована модель молекулярного перемикача на основі системи спіропіран-мероціанін. Результати дослідження взаємодії різних замісників молекули та різних матеріалів електродів вказують на найкращі комбінації електрод-молекула-електрод, які доцільно використовувати для побудови реального молекулярного перемикача. Отримані характеристики зовнішнього

електричного поля (напруженість та орієнтація), за яких таке електричне поле може бути використане для перемикачів запропонованого молекулярного перемикача. У даній роботі також досліджено умови, при яких система Сп-Мц може функціонувати як комірка пам'яті.

**Особистий внесок дисертанта** полягає в самостійному пошуку та обробці літературних джерел за темою дисертації. Матеріал дисертації базується на результатах досліджень, отриманих автором як особисто, так і у співпраці з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Ю.М. Лопаткіним, д.ф.-м.н., проф. Кондратенком та доктором Мар Регуеро. Постановка завдань, вибір теоретичних методів досліджень, обговорення та аналіз одержаних результатів проводилися спільно з науковим керівником проф. Ю.М. Лопаткіним.

Здобувач брала повноцінну участь у всіх етапах досліджень в усіх опублікованих працях: у ході проведення аналітичних розрахунків, розроблення комп'ютерних програм, інтерпретації отриманих результатів, оформленні та публікації наукових праць. У статтях [34, 35] дисертант брала безпосередню участь у вивченні літературних джерел, одержанні базової потенціальної енергетичної поверхні для Сп-Мц перетворення, пошуку та обґрунтуванні найбільш ймовірних ротамерів відкритої форми спіропірану. Також у статті [34] автором дисертації були розроблені комп'ютерні програми та проведено комп'ютерне моделювання формування рівноважних станів молекул Сп та Мц, отримана потенціальна 3Д діаграма для Сп-Мц перетворення. Здобувач у праці [36] разом із науковим керівником проф. Ю.М. Лопаткіним показала можливість зворотнього Мц-Сп перетворення при темнових умовах та обґрунтувала безбар'єрну Мц-Сп трансформацію.

У роботі [37] дисертант виявила зв'язок між зарядовими станами системи та можливістю проводити електричний струм та провела аналіз впливу зовнішнього електричного поля на фізичні процеси, що відбуваються у системі у зарядженій формі. Дослідження по використанню системи Сп-Мц як молекулярного перемикача було продовжено у праці [38], в якій дисертант разом із співавторами показали можливість створення стабільної комірки пам'яті. Для



цього здобувач провела аналіз різних матеріалів електродів та активних замісників молекули, щоб забезпечити хімічне зв'язування електрод-молекула-електрод. Також у праці [38] було встановлено напругу зовнішнього електричного поля, при якій система Сп-Мц буде функціонувати як молекулярний перемикач. У праці [39] дисертант разом із співавтором показали можливість перемикання у системі Сп-Мц без впливу випромінювання та визначили активні центри для протонування. Також вони провели аналіз процесу переходу протону від О до N та запропонували шляхи покращення термічної ізомеризації перемикача: автори встановили, що вплив присутності молекули води або зовнішнього електричного поля прискорює процес переносу протона. Основну частину одержаних наукових результатів дисертант доповів особисто на міжнародних та національних конференціях [40-52]. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторів дисертації.

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

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 19 наукових працях [34-55].

6 статей у виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science [34-39], з яких 2 – у провідних фахових журналах [35, 37]; 13 тез доповідей конференцій [40-52].

**Структура і зміст роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків та переліку 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 із 213 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

# МОЛЕКУЛЯРНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

### 1.1 Одномолекулярні електронні пристрої: експериментальні дослідження та концепції проектування

Молекулярна та наноелектроніка, що використовує окремі молекули або наноструктури як активні компоненти, є перспективним напрямом, інтерес до якого зростає протягом останніх років. Це наука і технології, які пов'язані з розумінням, проектуванням і виготовленням електронних пристроїв на основі молекул або наноструктур. Молекулярна і наноелектроніка можуть внести суттєвий вклад у розвиток майбутніх комп'ютерних технологій, які будуть виходити за рамки використання кремнію. Електроніка на основі однієї молекули є важливим етапом молекулярної наноелектроніки, що дозволить реалізувати інформаційні системи з більш ніж у 1000 разів більшою потужністю, використовуючи при цьому менш ніж 1/1000 ресурсів, що буде задовольняти вимоги до високопродуктивних інформаційних систем.

Незважаючи на те, що термін «нанотехнологія», як правило, визначає використання елементів розміром менше 100 нм, наноелектроніка часто відноситься до транзисторних пристроїв, які настільки малі, що є потреба у детальному вивченні міжатомних взаємодій і квантово-механічних властивостей.

Молекулярна електроніка - це нова технологія, яка все ще перебуває у зародковому стані, але приносить надію на створення та використання атомних електронних систем в майбутньому.

Одиничні молекули як активна електронна одиниця привертали увагу як з боку дослідницької спільноти, так і промисловості [53]. Якщо розглядати одиночні молекули як електронні елементи, то вони можуть запропонувати декілька унікальних властивостей включно із властивістю самозбирання, що

дуже корисно при виготовленні електронних пристроїв у такому невеликому масштабі. Ще однією вагомою перевагою є їх велика різноманітність і функціональність. Існує неймовірно велика кількість хімічних речовин, а їхні хімічні та електричні функції можуть відкрити багато нових можливостей, які раніше не були доступні.

Останнім часом розвиток молекулярних пристроїв стає однією із найважливіших областей досліджень у матеріалознавстві. До таких пристроїв відносяться молекулярні дроти, перемикачі, випрямлячі, запам'ятовуючі пристрої, діоди і транзистори, які можуть бути розроблені для використання в фотонних, електронних або оптоелектронних системах [54-56]. Однак більшість цих молекулярних приладів працюють тільки на рівні однієї молекули. Для виготовлення тривимірних нанопристроїв ці молекули повинні бути організовані та інтегровані.

Сучасні дослідження [55, 57] у цій галузі спрямовані на включенні невеликої кількості активних молекул до електронної схеми та пошук шляхів, як змусити їх виконувати відповідні електронні функції. Незважаючи на те, що вже проведено дослідження з проектування та синтезу молекулярних дротів [58, 59] випрямлячів [60, 61], транзисторів [62, 63], перемикачів [64, 65], пам'яті [66], фундаментальне розуміння молекулярних процесів, які регулюють принцип роботи таких пристроїв, та ефективні методи керування цими процесами ще не є достатніми для створення ефективних електронних пристроїв на молекулярному рівні. Теоретичне та обчислювальне моделювання функціональних молекул або молекулярних ансамблів є ключовим моментом у розвитку висхідних нанотехнологій. Обчислювальні експерименти дозволяють швидко і легко розглядати структури, відкидаючи ті, які мають очевидні дефекти. Завдяки повному використанню потенціалу різних методів теоретичного моделювання, які були розроблені в останні роки, стають можливими проектування та розробка складних систем, таких як молекулярні пристрої.

На рис. 1.1 представлено відношення швидкості перемикавання та ступені інтеграції пристроїв для обробки інформації. З рис. 1.1 видно, що порядок величини поліпшення є суттєвим для зміни парадигми.

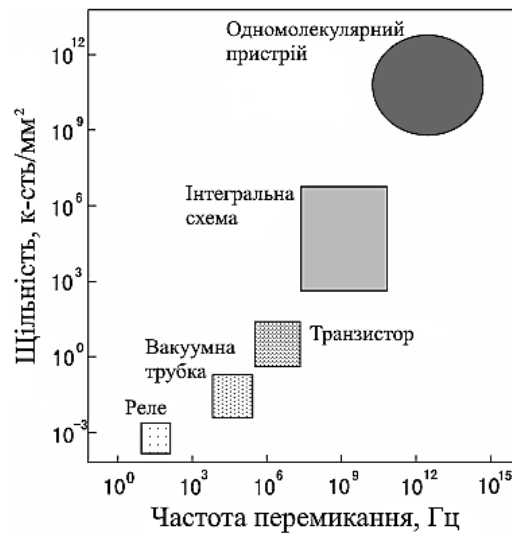


Рис. 1.1. Зв'язок між швидкістю перемикавання та ступінню інтеграції пристроїв обробки інформації.

Із рис. 1.1 можна побачити, що пристрої обробки інформації в наступній парадигмі будуть мати швидкість перемикавання більш ніж  $10^{12}$  Гц і матимуть щільність інтегрування більш ніж  $10^9$  пристроїв/мм<sup>2</sup>, що вказує на те, що пристрої будуть у нанометровому масштабі. Таким чином, одномолекулярні пристрої дозволять реалізувати найбільш передові характеристики приладів для обробки інформації. Для того, щоб розробити та реалізувати одномолекулярний пристрій, важливо мати добре розуміння властивостей окремої молекули. Для застосувань в електроніці, найважливішою властивістю молекули є її провідність.

### 1.1.1 Молекулярні транзистори

У вуглецевий ланцюг електропровідної полімерної молекули можна хімічно «вбудувати» ланку, яка розділяє неперервний ланцюг  $\pi$ -МО на дві частини і в той же час є вибірково чутливою до того чи іншого зовнішнього впливу.

Реагуючи на цей вплив змінами в густині розподілу електронів на своїх МО, ця ланка може суттєво змінювати електропровідність молекули. Тоді молекула може виступати у ролі чутливого елемента, який перетворює зміни зовнішнього стимула у відповідні зміни електричного струму (рис. 1.2). Така молекула виконує роль «молекулярного вентиля», керованого тим чи іншим зовнішнім впливом. Для теоретичного моделювання молекулярних транзисторів необхідно мати уявлення про те, як зіставити рівні Фермі електродів з молекулярними орбітальними енергіями молекул [67]. У роботі [68] автори запропонували використовувати електростатичне регулювання молекулярної орбітальної енергії однієї молекули для вдосконалення твердотільних молекулярних транзисторів.

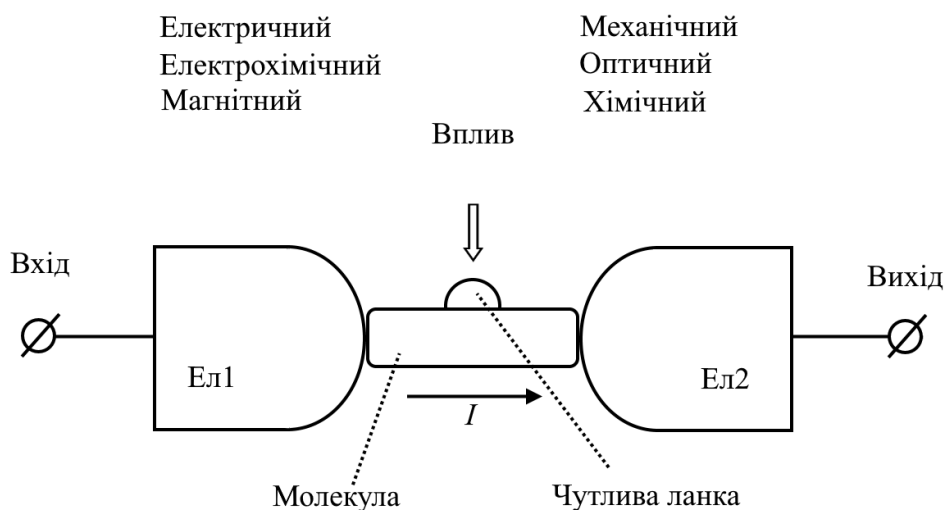


Рис. 1.2. Функціональна схема молекулярного транзистора

Автори роботи [69] запропонували аналогічний підхід, при якому модуляція внутрішньої щільності заряду може бути виконана за допомогою зовнішнього вузла для управління перенесенням заряду через металеві електроди і молекули. Вирівнюючи енергетичні рівні молекули та рівень Фермі провідників, можна досягти функціонування транзистора. У праці [70] було продемонстровано, що робота виходу електродів може бути налаштована разом з усім спектром молекулярних енергетичних рівнів.

Вченими був розроблений особливий вид молекули – ротаксан, який працює як молекулярний перемикач [57]. Ці молекули можуть змінювати свою структуру, і тим самим провідність, відповідно до прикладеної напруги. Коли подається напруга, молекула ротаксана змінюється від свого стабільного стану до іншого стану, так само, як стани вкл/вимк в перемикачі. Потенційне застосування молекули ротаксану як перемикача матричного електричного ланцюга описано у роботі [71] .

Альтернативним методом досягнення транзисторної дії є використання конформаційних ступенів свободи [68]. Щоб припинити протікання струму через молекулу до металевого електрода, вона може бути відхилена від контакту або з'єднання може бути зруйновано шляхом скручування. У праці [72] підтверджено, що електронний струм через з'єднання може контролюватися шляхом зміни конформації бічної групи.

Експериментальна перевірка молекулярних компонентів є складною процедурою. Більшість таких перевірок виконано за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) [73], яка може надати інформацію про провідність [74] та зміни молекулярної структури. Нещодавно було продемонстровано вимірювання властивостей провідності за допомогою одиночної молекули октантіолу [75]. Змінюючи довжину молекули за допомогою стиснення і розширення вдалося контролювати провідність з'єднання метал-молекула-метал. Також у роботі [75] детально пояснюються методи, за допомогою яких було приєднано молекулу октантіолу до макроскопічного свинцю за допомогою СТМ.

Молекулярні версії польових транзисторів створювалися і раніше, проте доказів впливу затворної напруги на молекулярні орбіталі дослідники уявити не могли. У роботі [76] вимірювання проводилися за методикою спектроскопії непружного тунелювання електронів, що дозволяє однозначно встановити факт такого впливу. При конструюванні транзистора використовувалися золоті електроди у ролі витоку і стоку; алюмінієвий електрод, покритий тонким шаром оксиду алюмінію, послужив затвором. Між стоком і витоком вчені розташували

золоті нанопроводи, які розривалися під впливом струму, що пропускався по ним, а молекули тестованих речовин - 1,8-октандітіола і 1,4-бензолдітіола - заповнювали проміжок, формуючи транзистор. Молекули функціонували як польові транзистори, однак за своїми характеристиками отримані пристрої помітно відрізнялися один від одного. Цей результат повністю відповідає теорії і вказує на те, що особливості структури молекулярних орбіталей в даному випадку відіграють вирішальну роль. Технологія створення молекулярних транзисторів поки далека від досконалості. Процес утворення розривів в нанодротах ніяк не контролюється, і відсоток браку дуже великий: з 418 пристроїв запрацювало лише 35.

Велика кількість досліджень проводяться для пошуку шляхів поліпшення провідності струму через з'єднання метал-молекула (рис.1.3) в молекулярному транзисторі [75].

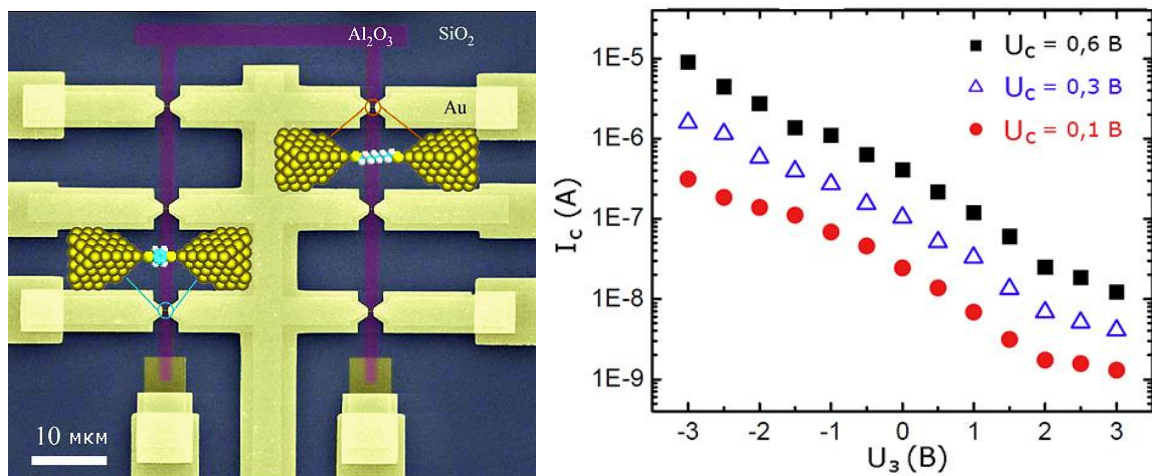


Рис. 1.3. Конструктивно-технологічна схема та вольт-амперна характеристика молекулярного транзистора типу метал-молекула

У роботі [77] описується, що контактний опір на з'єднанні нанотрубка-метал відіграє більшу роль в перенесенні заряду, ніж провідність каналу. Бар'єр Шотткі на з'єднанні обмежує потік струму і, отже, провідність. Зменшити цей бар'єр для плавного потоку електронів можна шляхом встановлення контакту з паладію на напівпровідникових одношарових вуглецевих нанотрубках [78]. Як відомо,

паладій має велике значення роботи виходу і виняткову змочувальну взаємодію з вуглецевими нанотрубками.

Крім того, якщо змінювати геометрію вуглецевих нанотрубок, можна керувати їхньою металевою та напівпровідниковою поведінкою. Отже, електронні властивості можна визначити, розрізняючи геометрію [79]. Тим не менш, незважаючи на проведені дослідження в цій області, на даний час ще не створено надійного фундаменту для виробництва стабільного та відтворюваного молекулярного транзистора.

### 1.1.2 Молекулярні діоди

Для створення молекулярних діодів, потрібно мати одну електронодонорну групу (яка еквівалентна напівпровіднику n-типу) та електроноакцепторну групу (яка еквівалентна напівпровіднику p-типу), які розділені ізоляційною групою R (рис. 1.4).

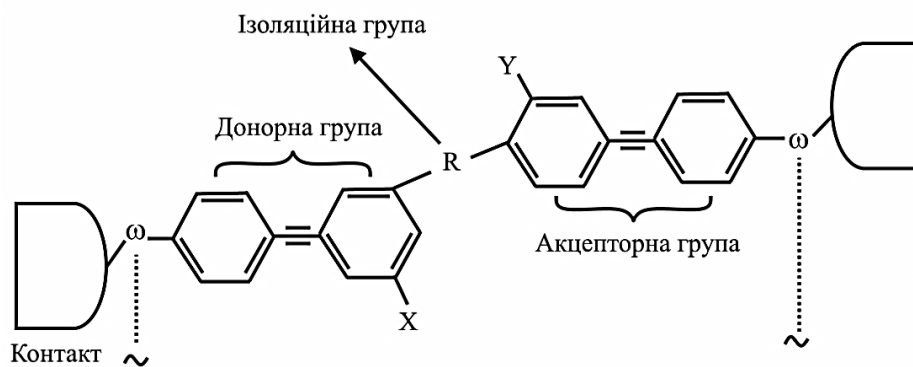


Рис. 1.4. Схематичне зображення випрямляючого молекулярного діода

У випадку електронодонорної групи електронна щільність висока, тоді як для електроноакцепторної групи електронна щільність низька [80]. Робота [81] стала основою для сучасної роботи над молекулярними діодами. Запропонована модель включала в себе доноРНу p-систему і акцепторну p-систему, які були пов'язані R-зв'язувальним тунельним мостом. При цьому, автори змогли відповідним чином вирівняти НВМО і ВЗМО так, щоб електрична провідність



була можлива тільки в одному напрямку, що нагадувало дію діода. Введення R-електронної системи встановило ізоляційний бар'єр між донорною і акцепторною групами. Для ідентифікації цієї поведінки була використана молекула геміхінону. З тих пір ця модель використовується багатьма дослідниками.

Пізніше було розроблено [82] більш чітку модель молекулярного діода, яка точно зобразила його випрямляючий ефект. У дослідженні використовувались прості диблок-спряжені молекули, ковалентно приєднані до поверхні золота, які діяли як p-n-перехід. Для випрямлення структура молекули повинна бути асиметричною для того, щоб проявити фізичні відхилення між прямим і зворотним зміщенням [83]. Згідно роботи [80] для молекулярного випрямлення необхідні два енергетично доступні молекулярні рівні.

У роботі [84] представлений огляд сучасних досліджень, направлених на поліпшення випрямної дії молекул. Для отримання найкращого результату випрямлення розглядаються різні молекули. Особливу увагу надано молекулі hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide. Однак, залишається не до кінця зрозумілим її хімічний синтез через недостатню ізолюваність між донорною та акцепторною групами молекули [85]. З урахуванням цих обставин, автори роботи [85] розробили випрямляч тільки з донорною групою і алкільним розділяючим ланцюгом. Таким чином, було вирішено проблему ізоляції між цими двома групами.

Перенесення електронів від катода до анода переважно контролюється молекулами. Регулювання електричних властивостей переходу метал-напівпровідник може контролюватися молекулами без фактичної передачі електронів через молекулу [86]. Для цього у дослідженні [86] використовувався цілий ряд похідних винної кислоти. Однак, розробка більш надійних методів для збирання випрямляючих діодів залишається відкритою сферою досліджень.

Окрім випрямляючих діодів, на основі окремих молекул, також досліджуються резонансні тунельні діоди (РТД).

В РТД електрони можуть тунелювати через резонансні стани на різних енергетичних рівнях. Ці діоди можна використовувати в якості осциляторів і перемикачів [87]. Для безперебійної роботи, РТД обґрунтовано є надійними кандидатами на високофункціональні схеми [88]. У молекулярних РТД метиленові групи, які є аліфатичними, прикріплені до обох сторін бензольного кільця, тим самим створюючи потенціальний бар'єр. В результаті, електрони повинні тунелювати через бар'єр; однак, оскільки кінетична енергія електронів не вирівнюється з незайнятими енергетичними рівнями бензольного кільця, транзистор залишається у вимкненому стані. Змінюючи прикладену напругу, можна отримати резонансний стан, в якому кінетична енергія вхідних електронів вирівнюється з незайнятими енергетичними рівнями; це переводить транзистор у ввімкнений стан [80].

З точки зору квантової механіки РТД має два потенціальні бар'єри і квантову яму. Подальші дослідження РТД можуть відкрити квантові аспекти мезоскопічних систем [88]. На основі теоретичних досліджень [89] продемонстровано, що електронна провідність відбувається через НВМО. Дослідження було проведено на р-зв'язаному оліго (фенілен етілені), який проявив властивості РТД. У роботі [90] показано, що молекули, які містять нітроаміно редокс центр, мають поведінку, що нагадує поведінку РТД.

Для того, щоб провести подальші дослідження, потрібно на високому теоретичному рівні з'ясувати механізми перенесення. Основними теоріями, які використовуються при розробці теоретичної бази для молекулярних електронних пристроїв є теорія самоузгодженого поля Хартрі-Фока та теорія функціоналу щільності (DFT). Згідно теорії, для стабільної молекули, інтервал між ВЗМО та НВМО повинен бути великим. DFT [87] може використовуватись для вивчення таких параметрів як пікова напруга, температурна залежність системи і джерело резонансу. Після експериментальної аутентифікації вуглецевих нанотрубок, було розглянуто можливість використання напівпровідникових одностінних вуглецевих нанотрубок, які дають кращу продуктивність, ніж звичайні РТД із напівпровідниковими гетероструктурами

[91]. Вченим вдалося розробити РТД на основі вуглецевої нанотрубки, з висотою бар'єру, яка контролювалася напругою постійного струму, що прикладається до затвора, і довжиною, контролюючи відстань між електродами. У роботі [92] автори показали можливість створення молекулярного РТД на основі вуглецевої нанотрубки. Вони використали псевдопептид як місток між двома напівпровідниковими входами вуглецевих нанотрубок. Також розроблено РТД з подвійним бар'єром методом металоорганічного хімічного парового осадження (МОХПО) на сапфір з негативним диференціальним опором величиною 4.7В [93].

Дослідження стабільного перенесення електронів є важливим для розуміння конфігурації молекулярних електронних пристроїв, а також для створення надійних діодів.

### 1.1.3 Молекулярні конденсатори

На сьогоднішній день проведено небагато досліджень, присвячених виробництву молекулярних конденсаторів. Порфірини є однією з груп молекул, які здатні зберігати заряд [94]. Заряди, що зберігаються в конденсаторі, представляють собою стани 1 або 0. Таким чином, використовуючи концепцію молекулярних конденсаторів, можна розробити молекулярну пам'ять. Зазвичай для зберігання зарядів кожен елемент пам'яті містить моношар з приблизно  $1 \times 10^6$  молекул [95]. Встановлено, що заряди можуть зберігатися на молекулах, які проявляють редокс-поведінку [96]. Елементи на основі порфірину можна використовувати для запису/читання комірки пам'яті. Детальний огляд порфіринів було зроблено праці [97]. У цій роботі автори пояснюють важливість цих молекул у виготовленні таких молекулярних пристроїв, як молекулярні конденсатори. Нова область досліджень включає концепцію суперконденсаторів, які допомагають зберігати велику кількість електричного заряду протягом короткого проміжку часу [98]. Дослідження [99] показали, як

усередині пористого вуглецю утворюються негативні і позитивні іони; крім того, була отримана висока ємність  $125 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Електрохімічні двошарові конденсатори зберігають заряд на межі електрод-електроліт [99]. Оскільки ємність безпосередньо залежить від площі поверхні, для зберігання заряду повинна бути зроблена більш висока площа поперечного перерізу і менше розділення. Тим не менш, дослідження [100] показали, що ємність накопичувача заряду також залежить від структури пір. Авторами роботи [101] було виготовлено пристрій метал – діелектрична молекула – метал, в якому діоксид гафнію ( $\text{HfO}_2$ ) використовувався як діелектрик, нанесений шляхом атомно-шарового осадження. Автори виявили, що струм стоку значно покращився після додавання  $\text{HfO}_2$ . Крім того, автори описали зарядку і розрядку молекулярного шару. Для цього використовувались молекули редокс-активного порфіринового мономеру та редокс-активного порфірин-фероценового комбінованого мономеру.

У роботі [102] описується розробка циліндричних молекулярних конденсаторів з використанням вуглецевих нанотрубок. Дослідження [103] заклали теоретичну основу для дослідження циліндричних молекулярних конденсаторів шляхом включення одношарової нанотрубки з нітриду бору всередину іншої одношарової нанотрубки з нітриду бору. Це обумовило внутрішній розподіл позитивних зарядів і зовнішній розподіл зарядів, що має схожість з дією конденсатора.

Розвиток молекулярних конденсаторів вимагає подальших досліджень на діелектриках і діелектричній проникності. Основу для цієї роботи було закладено у праці [104], в якій теоретичний квантово-механічний підхід було застосовано до статичної діелектричної проникності. Подальших досліджень потребує Кулонівська блокада та ефект Кондо для захоплення електронів та для їх застосування в молекулярних конденсаторах. Сучасне розуміння механізму молекулярних конденсаторів є неповним та потребує подальших досліджень.

### 1.1.4 Молекулярні перемикачі

Протягом останнього десятиліття вченими інтенсивно вивчаються молекулярні перемикачі. Молекулярні перемикачі можна класифікувати як за зовнішніми стимулами, які викликають перемикання (світло, електричне поле, температура і т.д.), так і за внутрішніми властивостями, які змінюються під час перемикання (молекулярні конформації, орієнтація диполей, спінові стани, зарядові стани і т.д.).

### 1.1.5 Класифікація перемикачів за зовнішніми стимулами

**Перемикання під дією світла.** Фотохромні системи можуть перетворювати енергію фотонів у механічну енергію; таким чином, вони можуть бути використані як структурні елементи для виготовлення прототипів молекулярних пристроїв на основі фотомеханічних ефектів. Серед фотохромних молекул широко досліджувалися азобензоли завдяки їх фотоізомеризаційним властивостям [105]. Вони можуть зворотньо переходити з одного ізомеризаційного стану в інший при адсорбції світла в газовій або розчинній фазі. Однак цей процес може загасати на поверхні за рахунок з'єднання молекули з поверхнею. У роботі [106] автори продемонстрували зворотнє механічне перемикання між транс- та цис- станами, індуковане світлом, приєднавши 4 трет-бутилових «ноги» до азобензену на Au(111). Трет-бутилові «ноги» піднімають молекулу азобензолу з поверхні підложки, збільшуючи тим самим молекулярну фотомеханічну активність, шляхом зменшення зв'язку молекули з поверхнею. Перед УФ випромінюванням складався острів з рівномірно розташованих транс-ізомерів з чотирма периферичними частинами. Після впливу УФ випромінювання, на острові можна було спостерігати яскраві виступи, які відповідали цис ізомеру. Молекули азобензолу, адсорбовані на поверхні, мають низьку ефективність фотоперемикання в порівнянні з розчином. На сьогоднішній день, пропонується багато застосувань молекул, які є корисними

завдяки конформаційним перетворенням. До таких застосувань відносяться пристрої для оптичного зберігання даних, сенсори(датчики) та молекулярні машини, які активуються світлом [107].

**Перемикання, індуковане електричним полем** виникає при деформації потенціального енергетичного шляху реакції, що призводить до ефективного зниження бар'єру перемикання. Цей ефект залежить від орієнтації власного дипольного моменту, а також від поляризованості молекули [108]. У праці [109] продемонстровано оборотну транс-цис-ізомеризацію азобензену, індуковану електричним полем, за допомогою скануючого тунельного мікроскопа. Експерименти з ізомеризації були виконані шляхом позиціонування голки скануючого тунельного мікроскопа на фіксованій висоті над молекулярним островом з відключеною петлею зворотного зв'язку і застосуванням імпульсної напруги  $V$  до центру острова. В результаті багато молекул змінили форму з транс на цис. Встановлено, що порогове значення напруги збільшується при відведенні голки. Процес ізомеризації відбувається навіть при дуже великих відстанях між зразком та голкою, де не протікає тунельний струм. Можливо також ізомеризувати молекули, коли голка розташована над порожньою поверхнею поблизу молекулярного острова. Всі ці спостереження приводять до висновку, що транс-цис ізомеризація приводиться в дію електричним полем у скануючому тунельному мікроскопі. Порівняння індукованого світлом та індукованого електричним полем перемикань показує, що різні зовнішні подразники можуть бути використані для керування однією молекулою.

**Температурне перемикання** можливе у молекулярних системах із відносно низьким (близько  $kT$  або 0.026 eV) енергетичним бар'єром між двома молекулярними станами. У такому випадку можна перемикати молекулу тепловим збудженням. Однак, таке індуковане температурою перемикання не дуже спрямоване. Перемикання може відбуватися в обох напрямках, якщо немає значної різниці між енергіями двох ізомерів молекули. Модельна система з термічно індукованими конформаційними змінами була досліджена у роботі [110].

**Перемикання, викликане хімічним стимулом,** можливе у плоских металоорганічних комплексах із розширеною р-спряженістю. До таких комплексів можна віднести металлопропірини і металлофталоціаніни. Їх хімічні властивості можуть бути змінені шляхом зміни іона металу в центрі або приєднання різних функціональних груп до макроциклу. Більш того, координаційно ненасичений характер метало-центру може проявляти себе як локальне реактивне місце для приєднання ліганду, що відкриває унікальну можливість контролювати його властивості зовнішніми хімічними стимулами [111]. Координація молекул газу до металевого центру зазвичай викликає помітні зміни у взаємодії між молекулою та підкладкою [112], зміну кольору [113], або навіть магнітних властивостей металокомплексу [114], що надає перспективи в застосуванні в газовому детектуванні [113], каталізі [115] та молекулярній спітроніці [116]. Автори [117] продемонстрували хімічний контроль над молекулярним спіном фталоціаніну марганцю (MnPc) шляхом координації молекул CO. Спектр диференціальної провідності ( $dI/dV$ ), виміряний поблизу  $E_F$  на MnPc, показує виражену аномалію при нульовому зміщенні, що є відбитком ефекту Кондо [118]. Коли аналогічні спектри вимірюються на молекулах CO – MnPc, аномалія нульового зсуву виявляється значно ширшою, з дещо іншою формою лінії. Це вказує на те, що координація з CO змінює магнітний стан молекули. DFT розрахунки показують, що спін молекули MnPc зменшується від  $S = 3/2$  до  $S = 1$  при адсорбції. Зшивання CO додатково зменшує спін MnPc від  $S = 1$  до  $S = 1/2$ . CO впливає на магнітний стан MnPc двома способами. По-перше, це збільшує розщеплення d-орбіталей, що призводить до конфігурації низького спіна, по-друге, зшивання зменшує зв'язок d-орбіталей з підкладкою. Такі зміни є оборотними і можуть контролюватися вибірконим видаленням молекул CO за допомогою голки СТМ.

Спільна особливість вищезгаданих зовнішніх подразників полягає в тому, що вони не можуть забезпечувати селективність однієї молекули. Хоча тунелюючі електрони з голки СТМ потенційно можуть впливати на одну молекулу, в

описаних вище ситуаціях, поперечний транспорт гарячих електронів індукує нелокальні реакції.

### **1.1.6 Класифікація молекулярних перемикачів за внутрішніми властивостями, що змінюються**

**Конформаційне перемикання** можливе у молекул, які мають ізомери із різними тривимірними (3D) структурами. Перемикач може мати місце в 3D-молекулярній конформації, без зміни структури зв'язку. Це називається стереоізомеризацією [119]. Прикладами стереоізомеризації можуть бути транс-ізомеризація молекул азобензолу, механічно замкнуті перемикачі, утворені катенанами і ротаксанами [120] та молекулярні структури на основі 1,4-діамантантіл тіолу з властивістю самозбирання [121]. Якщо ж ізомеризація відбувається шляхом перестановки міжмолекулярних хімічних зв'язків, тоді вона називається структурною ізомеризацією. Прикладом структурної ізомеризації є індукована струмом воднева таутомеризація молекули нафталоціаніну [122]. Таутомеризацію можна індукувати шляхом розміщення голки над молекулою та суттєвого збільшення зміщення над резонансом НВМО. Реакцію можна безпосередньо контролювати за допомогою поточного сигналу. Під час вимірювання, тунелюючий струм перемикається між двома чітко визначеними рівнями. Коли зміщення зменшується і НВМО зображується в резонансі, два поточні рівні відповідають обертанню НВМО на  $90^\circ$ . Це спостереження пояснюється змінами в положенні імінових воднів у центральній порожнині. Залежність швидкості перемикання від струму лінійна. Це означає, що перемикання викликається одноелектронним процесом.

**Перемикання спіну.** Молекулярна спінтроніка поєднує ідеї та переваги спінтроніки та молекулярної електроніки [123]. Між цими двома галузями може бути встановлений зв'язок за допомогою молекулярних магнітних матеріалів, зокрема одномолекулярних магнітів (ОММ) [116, 124]. ОММ вивчаються через їх квантову поведінку, таку як квантове тунелювання намагніченості [125],



квантова фазова інтерференція [126], ефект Кондо, Зеєманівське розщеплення рівнів Кулонівської блокади [127]. Через наявність великого спіну і високого бар'єру анізотропії, ОММ в магнітному полі, залежному від часу, проявляє магнітний характер петлі гістерезису. Це представляє перспективу використання спінів для зберігання та обробки інформації. У роботі [128] показано, що молекулярний спін може бути ввімкнений та вимкнений за допомогою електричного струму через СТМ. Перемикання проявляється через зникнення і появу резонансу Кондо. Ефект Кондо виникає внаслідок з'єднання між локалізованим спіном електрона з електронами провідності. Контрольоване ввімкнення і вимикання молекулярного спіна дає можливість кодувати інформацію на рівні однієї молекули.

**Перемикання заряду** вимагає бістабільності зарядових станів молекули. Це може бути досягнуто, або у випадку, коли час життя тунелюючого електрона на молекулі досить довгий, або існує механізм, який стабілізує додатковий заряд на молекулі [129]. Якщо атом або молекула безпосередньо адсорбується на поверхні металу, то сильне зчеплення між ними може нейтралізувати заряд, що знаходиться на атомі/молекулі. Однак, якщо атом/молекула адсорбується на ультратонкій ізоляційній плівці, час життя електрона на атомі/молекулі може значно збільшитися, що призведе до стабільного зарядового стану.

У роботі [130] показано, що одиничні атоми золота на ультратонкій ізоляційній плівці NaCl, яка підтримується поверхнею міді, можуть демонструвати два різних зарядових стани. До зразка застосовували позитивну напругу 0.6 В і спостерігали за струмом. Спостерігалось різке зменшення тунелюючого струму. Отримані СТМ зображення показали, що адатом Au, на який впливали, має сомбрероподібну форму. Застосовуючи до зразка негативний імпульс напруги, адатом може бути переключений назад до його початкового стану. Два стани до та після впливу визначаються як нейтральний та негативно заряджений стани, що було підтверджено DFT розрахунками. Для адатома Au<sup>0</sup> утворюється слабкий зв'язок з енергією зв'язку 0,4 еВ. Він адсорбується приблизно на відстані 3,2 Å над іоном Cl і залишає іонне положення всередині

плівки NaCl. Однак, положення атома Au на  $0.4 \text{ \AA}$  ближче до поверхні і стабілізується великими іонними релаксаціями в плівці NaCl. Іон Cl під атомом змушений рухатися вниз на  $0,6 \text{ \AA}$ , а навколишні іони  $\text{Na}^+$  рухаються вгору на  $0,6 \text{ \AA}$ . Такий релаксаційний принцип створює привабливий потенціал для додаткового заряду на атомі Au. Далі додатковий заряд стабілізується екрануючим зарядом у металевій підкладці та електронною поляризацією іонного шару. Статистичний аналіз поведінки перемикань атомів Au говорить про те, що перемикання між двома зарядними станами пояснюється непружним тунелюванням електронів.

## 1.2 Спіропіран: універсальний клас фотохромних молекул

У природі можна зустріти багато прикладів динамічних систем, які можуть оборотно змінювати свою структуру і властивості у відповідь на стимули навколишнього середовища, наприклад, забарвлення у головоногих молюсків і хамелеонів, зміна кольору голкошкірих у відповідь на світло і т.д. На відміну від них, майже всі традиційні штучні матеріали є статичними і за формою і за функціями, і тільки відносно нещодавно вчені звернули свою увагу на динамічні матеріали [131, 132]. Такі динамічні матеріали мають перевагу перед їх статичними аналогами: їх властивості можуть бути зворотно «увімкнено» та «вимкнено». Ці матеріали знаходять безліч застосувань через здатність зміни конфігурації. Прикладом застосувань динамічних матеріалів можуть бути «розумні» вікна для будівництва енергоефективних будівель, самостираючий (багаторазовий) папір або самовідновлювальні покриття.

Одним із представників динамічних матеріалів є фотохроми [133, 134]. Розробка фотохромних матеріалів є актуальним напрямком наукових досліджень, оскільки пов'язана з отриманням перспективних матеріалів для розвитку технологій зберігання і відтворення інформації [135, 136], оптичних перемикачів [137, 138], сенсорів [139, 140] і різних компонентів молекулярної електроніки. Все це можна досягти завдяки тому, що фотохромні з'єднання

здатні під дією активуючого електромагнітного випромінювання оборотно змінювати свою структуру і, як наслідок, електронний спектр поглинання в сукупності з іншими фізико-хімічними характеристиками [141, 142]. Таким чином, широко досліджуються різні фотохромні системи, такі як азобензени [143, 144], спіропірани [145-147], фульгіди [148], діарилетени [149, 150]. Кожен з цих фотохромів має свої переваги та недоліки. Однак, спіропірани виділяються серед широкого спектру фотохромних матеріалів через те, що два його ізомери мають дуже різні властивості та гарну спектральну розрізнюваність [151, 152]. Окрім цього, спіропірани мають можливість «налаштування» фотохромних характеристик за рахунок зміни структури.

Окрім електромагнітного випромінювання, існує широкий спектр зовнішніх стимулів, здатних індукувати оборотну ізомеризацію спіропірана, наприклад, іони металів, кислоти та основи, температура та механічний вплив [153-156].

Одним із способів ініціювання  $Sp \rightarrow Mz$  перемикання без використання випромінювання є протонування, що може сприяти розширенню сфери застосування  $Sp$ . У деяких наукових роботах вже розглядався вплив протонування на ізомеризаційний шлях та структурні властивості  $Sp$  та  $Mz$ . У експериментальних дослідженнях [157, 158] повідомляється, що протонування на пірановому  $O$  при кімнатній температурі робить  $Sp$  нестабільним і призводить до розщеплення зв'язку  $C_{спіро}-O$  з подальшим утворенням  $цис-Mz$ . З іншого боку, протонування  $Sp$  як правило розглядається на атомі  $N$  індолінового фрагмента [146, 157, 159-164], хоча систематичних досліджень, які б обґрунтовували той чи інший активний центр для протонування  $Sp$  та  $Mz$  проведено не було, зокрема протонування на атомі  $N$  нітрогрупи замісника не розглядалось. Незважаючи на те, що у вищезгаданих роботах протонування в  $Sp$  розглядалося на  $N$ , а в  $Mz$  - на атомі  $O$ , питання про те, як відбувається процес переносу протону з  $N$  в  $Sp$  на  $O$  в  $Mz$  не було розглянуто. Для того, щоб використати протоновану систему на практиці, необхідно мати можливість контролювати швидкість і вихід реакції ізомеризації. Результати експериментальних досліджень, описаних у роботі [162] говорять про те, що швидкість перетворення протонованої  $Sp \rightarrow Mz$

системи визначається ізомеризацією між конформерами Мц, хоча у даній роботі процес переносу протона не був врахований взагалі.

Зовнішнє електричне поле також може впливати на властивості Сп-Мц системи. У роботі [161] було досліджено вплив зовнішнього електричного поля на нейтральний маршрут Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення та на стабільність ізомерів Мц. Проте, можливість використання електричного поля як стимула оборотного Сп-Мц перемикачів ніколи не розглядалася.

### Висновки до розділу 1

1. Літературний аналіз принципу дії, конструкції електронних пристроїв та фізичних процесів в них показав, що електронні пристрої на основі однієї молекули будуть мати менші геометричні розміри в порівнянні з сучасними кремнієвими, більшу потужність та високий ступінь інтеграції. Тому, дослідження можливості розробки молекулярних приладів заслуговує на особливу увагу дослідників в галузі наноелектроніки.

2. Показано, що формування молекулярного перемикача є задачею актуальною та важливою. Серед сполук, здатних виконувати роль молекулярного перемикача чи елемента пам'яті слід виділити фотохромну систему спіропіран-мероціанін. Слід зазначити, що кінцеві стани системи вивчені досить добре, але все ще залишаються маловивченими основні механізми, які задіяні в Сп-Мц перетворенні та зворотній трансформації. Розуміння ж фізичних процесів, що протікають в системі під час перемикачів є фундаментом для створення приладів, які будуть здатні функціонувати поза лабораторними умовами.

3. Основною проблемою молекулярних перемикачів є стабільність при різних зовнішніх умовах, тому важливим завданням є пошуки умов, які здатні істотно вплинути на стабільність системи. Іншим складним завданням є точний контроль контакту молекула-електрод. Для досягнення значного контролю над з'єднанням електрод-молекула, виникає задача проведення теоретичного аналізу різних матеріалів електродів з різними функціональними групами молекули та

вивчення їх впливу на ефективність перемикання. Для отримання стабільного хімічного з'єднання електрод-молекула-електрод.

4. Зроблено висновок про те, що для ініціювання перемикання можуть використовуватись різні зовнішні фактори (однорідне електричне поле, хімічна енергія протонів або іонів металів), а змінюватися при цьому можуть різні внутрішні властивості (молекулярні конформації, орієнтація диполей, спінові стани, зарядові стани).

5. З'ясовано, що спіропіран виділяється серед широкого спектру фотохромних матеріалів через те, що два його ізомери мають дуже різні властивості та гарну спектральну розрізнюваність. Окрім цього, спіропіран має можливість «налаштування» фотохромних характеристик за рахунок зміни структури. Показано, що застосування системи Сп-Мц може бути розширено, якщо перемикання системи буде здійснюватись без дії випромінювання.

## РОЗДІЛ 2

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТРАНСФОРМАЦІЇ СПРОПІРАН-МЕРОЦІАНІН

Розвиток інформаційних технологій ініціює велику потребу в розробці та використанні нових методів зберігання даних. В цьому контексті, головною метою запам'ятовуючих пристроїв є максимізація щільності зберігання даних. Максимізацію щільності можна досягнути шляхом розробки повністю оптичних комутаційних пристроїв, які демонструють високий рівень перемикання та багаторівневе зберігання. Ідеальний запам'ятовуючий пристрій повинен бути стабільним, легким у записі, читанні та перезаписуванім. Фотохромні молекули, в тому числі і спіропіран, що можуть оборотно змінювати свій стан у відповідь на зовнішні стимули, можуть бути використані для побудови енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв.

Для функціонування комірки пам'яті (тобто для запису та стирання інформації) може бути використана будь-яка стабільна властивість молекули, наприклад зміна її конфігурації. Таким чином, для кодування інформації на одномолекулярному рівні можна використовувати оборотну зміну молекулярних орбіталей (МО) і відповідно зміну просторової конфігурації молекули. У випадку молекули спіропірану, це буде перемикання між двома конфігураціями, Сп та Мц. Як відомо, Сп може бути швидко переведений у Мц форму при поглинанні УФ випромінювання, зворотна трансформація можлива при поглинанні видимого світла або при нагріванні. Отже, адресація до окремих комірок пам'яті, запис, зчитування та стирання інформації можливі за допомогою світла.

Метою цього розділу дисертаційної роботи є вивчення процесів, що протікають у системі спіропіран-мероціанін під час використання її як елемента пам'яті. Для цього було досліджено механізм трансформації молекули Сп після фотоактивації. Виявлено, що ізомеризація Сп починається з розриву зв'язку  $C_{спіро}-O$ , але потім вона може відбуватися поступово, призводячи спочатку до

ССС форми. Далі система може еволюціонувати двома різними шляхами, в залежності від порядку зміни двогранних кутів. Різниця енергій двох шляхів є незначною, тож очікується, що проміжні стани реакції відкриття Сп є короткочасними.

Для того, щоб система Сп-Мц могла бути використана на практиці як надійний засіб зберігання даних, потрібно знайти спосіб стабілізувати Мц (Результати показують, що в основному стані у нейтральній формі Сп більш стабільний, ніж Мц). На стабільність Мц може впливати протонування, зарядовий стан або зовнішнє електричне поле.

У даному розділі також показано, що використання атому СІ як замісника піранового фрагмента зменшує потенціальні енергетичні бар'єри на шляху Сп→Мц та зворотної трансформації майже у півтора рази. Було виявлено, що Мц→Сп перетворення можна пришвидшити, якщо здійснити поворот фенільного фрагменту на  $90^{\circ}$ . У такому випадку Мц→Сп трансформація відбувається безбар'єрно.

## **2.1 Вибір методів для моделювання фізичних процесів у системі Спіропіран-Мероціанін та базові співвідношення, які у них використовуються**

Для отримання та дослідження молекулярних структур та їх реакційної здатності прийнято використовувати методи молекулярної механіки або методи, які базуються на електронній структурі молекул [165]. До останніх методів належать напівемпіричні методи, *ab initio* та DFT. Для прогнозування структури молекули та її властивостей методи молекулярної механіки використовують закони класичної фізики. Розрахунки методами молекулярної механіки не беруть до уваги електрони, що входять до молекулярної системи. Замість цього, розрахунки базуються на між'ядерній взаємодії. Нехтування електронами означає, що методи молекулярної механіки не варто застосовувати до завдань, у яких переважають електронні ефекти. Таким чином, методи молекулярної

механіки не зможуть описати коректно процеси утворення чи розриву зв'язків, що є важливими у рамках даної роботи, тому для розрахунків будуть використовуватись методи електронної структури, а саме: напівемпіричні методи та DFT. Основою методів, які базуються на електронній структурі, використовують закони квантової механіки, яка стверджує, що енергію та іншу властивості молекули можна отримати розв'язуючи рівняння Шредінгера [32]:

$$H\Psi(r) = E\Psi(r). \quad (2.1)$$

Рівняння (2.1) є нерелятивістським описом системи і воно є недійсним, коли швидкість частинок досягає швидкості світла. Різні розв'язки рівняння (2.1) відповідають різним стаціонарним станам молекули. Стан з найменшою енергією називається основним станом.

Наближення Борна-Оппенгеймера [31] є першим з декількох наближень, яке використовується для того, щоб спростити вирішення рівняння Шредінгера. Таке наближення спрощує загальну молекулярну проблему шляхом розділення руху ядер та електронів. Ця апроксимація є обґрунтованою, оскільки маса типового ядра у тисячі разів більша за масу електрона. Ядра рухаються повільно порівняно з електронами, а електрони по суті реагують на зміну положення ядра миттєво. Таким чином, розподіл електронів у межах молекулярної системи, залежить від положень ядер, а не від їх швидкості. По-іншому, можна представити ядра фіксованими відносно електронів, і рух електронів можна описати як рух, що відбувається у полі фіксованих ядер.

Повний гамільтоніан молекулярної системи описується наступним співвідношенням [32]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

де  $M_A$  – відношення маси ядра А до маси електрона  $\bar{e}$ ;  $Z_A$  – атомний номер ядра А.



У виразі (2.2) перший член представляє кінетичну енергію електронів, другий – оператор для кінетичної енергії ядер, третій – тяжіння електронів до ядер атомів, четвертий – відштовхування електронів, п'ятий – відштовхування ядер.

Апроксимація Борна-Оппенгеймера дозволяє розв'язувати дві частини задачі незалежно одне від одного. Таким чином, у виразі (2.2) другим доданком можна знехтувати, а п'ятий член може розглядатися як константа.

Отже, в рівнянні Шредінгера буде використовуватися електронний гамільтонан  $\hat{H}$ , який описує рух електронів у полі фіксованих ядер.

З урахуванням зазначених вище особливостей моделі, гамільтоніан молекули  $\hat{H}$  буде включати тільки три члени: кінетичну енергію електронів, тяжіння електронів до ядер атомів і відштовхування електронів між собою. Тоді гамільтоніан молекули буде представляти собою суму двох членів:

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{G}. \quad (2.3)$$

У цій формулі  $\hat{h}$  – одноелектронна частина, що представляє собою суму кінетичної енергії електронів і потенціальної енергії тяжіння до ядра:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}, \quad (2.4)$$

тут використовується атомна система одиниць, в якій зведена стала Планка, а також маса і заряд електронів прийняті за одиницю:  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ . У цьому виразі  $N$  – число електронів;  $N_A$  - число ядер;  $Z_A$  - заряд ядра атома  $A$  (в одиницях  $e$ );  $R_A$  - його просторові координати;  $r_i$  - просторові координати електрона  $i$ ; оператор  $\nabla_i^2$  в декартових координатах є оператор подвійного диференціювання по координатах електрона  $i$ , діючий на хвильову функцію  $\Psi$ :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (2.5)$$

Двохелектронною частиною гамільтоніана молекули  $\hat{G}$  є енергія кулонівського відштовхування електронів між собою:

$$\hat{G} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (2.6)$$

де індекси  $i$  і  $j$  нумерують електрони з просторовими координатами  $r_i$  і  $r_j$ , причому межі підсумовування обрані так, щоб врахувати взаємодії між усіма парами електронів і уникнути подвійного обліку міжелектронних взаємодій.

Із вищесказаного можна зробити висновок, що нерелятивістське стаціонарне багато електронне рівняння Шредінгера в наближенні БО є однією з найбільш поширених моделей ізольованої молекули:

$$\hat{H}_{el}(r, R)\psi_{el}(r, R) = E_{el}(R)\psi_{el}(r, R), \quad (2.7)$$

де  $r$  та  $R$  належать до електронних та ядерних координат та електронна енергія  $E_{el}$  залежить параметрично від  $R$ .

Розв'язком рівняння Шредінгера, яке містить електронний гамільтоніан, є електронна хвильова функція.  $E_{el}$  описує потенціальну енергетичну поверхню системи.

Ядерний гамільтоніан можна представити наступним чином:

$$H_{nucl} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + E_{tot}, \quad E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.8)$$

Цей гамільтоніан використовується в рівнянні Шредінгера для руху ядер. Він описує коливальні, обертальні та поступальні стани ядра. Розв'язання ядерного рівняння Шредінгера (принаймні наближено) є важливим для прогнозування коливальних спектрів молекул.

Численні експериментальні дані показують, що поведінка системи електронів залежить від того, в якому спіновому стані знаходиться кожний з них.

Оскільки кожен електрон характеризується своїм напрямом спіна, будемо вважати, що хвильова функція окремого електрона залежить не тільки від

просторових координат  $r$ , а й від спінової координати  $\sigma$ . Нехай окремий (наприклад, ізольований) електрон  $i$  описується хвильовою функцією  $\varphi$ :

$$\varphi = \varphi(r_i, \sigma_i), \quad (2.9)$$

де  $r_i$  - просторові (наприклад, декартові) координати електрона  $i$ ,  $\sigma_i$  - його спінова змінна.

Спін і просторові змінні будемо вважати незалежними і хвильову функцію окремого електрона можна представити у вигляді добутку двох незалежних функцій:

$$\varphi(r, \sigma) = \varphi(r) * \eta_\zeta(\sigma), \quad (2.10)$$

де  $\eta_\zeta(\sigma)$  – спінова хвильова функція електрона зі спіном  $\zeta$ , тобто хвильова функція, яка визначає ймовірність виявити даний електрон зі спіном  $\sigma = \zeta$ .

З урахуванням зроблених позначень, хвильова функція молекули залежить тепер не просто від просторових, але і від спінових змінних і стаціонарне рівняння Шредінгера (2.1) слід записати у вигляді:

$$\hat{H}\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (2.11)$$

де  $q_i = (r_i, \sigma_i)$  – сукупність просторових і спінових змінних електрона  $i$ .

Наближення Д. Хартрі [32] дозволяє значно спростити рівняння (2.11), припустивши, що багатоелектронна хвильова функція  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  являє собою добуток функцій, що залежать від координат тільки одного електрона:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i). \quad (2.12)$$

Ідея наближення полягає в тому, щоб знайти такі одноелектронні функції, які будуть описувати рух електронів в якомусь усередненому полі, що створюється іншими електронами.

Функція (2.12) характеризується серйозним недоліком: вона не підкорюється фундаментальному закону квантової механіки - принципу Паулі, який говорить,

що хвильова функція, що описує стан електронів, повинна змінювати знак при перестановці координат будь-яких двох електронів. Легко перевірити, що якщо ми поміняємо місцями координати двох будь-яких електронів в (2.12), хвильова функція зміниться, але зовсім не обов'язково, що вона просто змінить знак.

Вихід з цієї ситуації був запропонований В.А. Фоком і одночасно Дж. Слейтером [32]: необхідно подіяти на функцію (2.12) спеціальним оператором (т.зв. оператором антисиметризації  $\hat{A}$ ), який перетворює будь-який добуток функцій в антисиметричну функцію відносно перестановки двох електронів:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \hat{A} \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i) = \sum_{k=1}^{N!} P(k) \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_{j(k)}). \quad (2.13)$$

Тут індекс  $k$  нумерує підстановки номерів електронів  $i \rightarrow j(k)$ , де  $j(k)$  - номер, який отримує електрон  $i$  після підстановки  $k$ ;  $P(k)$  - парність перестановки. Парність дорівнює  $-1$ , якщо підстанова зводиться до непарного числа перестановок пар електронів, і  $1$ , якщо до парного.

Прикладом операції, яка антисиметризує добуток функцій, є представлення їх у вигляді визначника:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (2.14)$$

Відповідно до фізичного змісту хвильової функції, до функції (2.14) потрібно застосувати ще одну фізичну умову – умову нормування:

$$\int \dots \int |\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1, \quad (2.15)$$

яка означає, що ймовірність виявити будь-який з  $N$  електронів молекули у просторі з будь-яким спіном дорівнює  $1$ . Припустимо, що для будь-яких двох одно електронних функцій виконується вимога ортонормованості:

$$\int \dots \int |\varphi(q_i)|^2 dq_i = 1. \quad (2.16)$$

З урахуванням умов (2.15) і (2.16), N-електронна хвильова функція повинна мати нормуючий множник  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ :

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (2.17)$$

Одноелектронні функції  $\varphi_i(r_i)$  багатоелектронної системи можна представити у вигляді лінійної комбінації одноелектронних функцій  $\chi(r_i)$ , зосереджених на ядрах атомів (атомних орбіталях):

$$\varphi_i(r) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(r). \quad (2.18)$$

Дане наближення називається наближенням "Молекулярна Орбіталь - Лінійна Комбінація атомних орбіталей", або МО-ЛКАО.

## 2.2 Дослідження найбільш доцільної комбінації функціонал-базисний набір для проведення розрахунків методом DFT

Незважаючи на привабливість теорії функціоналу густини, неможливо сформулювати загальні підходи до вибору таких параметрів розрахункової моделі, як базис та функціонал, тому що у різних випадках різні комбінації базис-функціонал можуть призводити до результатів, які будуть в значній мірі відрізнятися від величин, отриманих експериментально. Єдиним способом підбору комбінації базис-функціонал для динамічних квантовохімічних досліджень є порівняння розрахованих і отриманих експериментально параметрів геометричної та електронної структур досліджуваних комплексів.

Перед початком досліджень необхідно визначити доцільність використання того чи іншого метода відповідно до поставленої задачі. Оскільки потрібно перевірити декілька функціоналів та базисних наборів, тому для визначення кращих методів для розрахунків було обрано бензопіран як модель, що суттєво зменшує та спрощує обчислювальну процедуру, оскільки обчислення восьми

можливих форм відкритої форми зводиться лише до обчислення двох форм: транс- та цис- ізомерів (рис. 2.1).

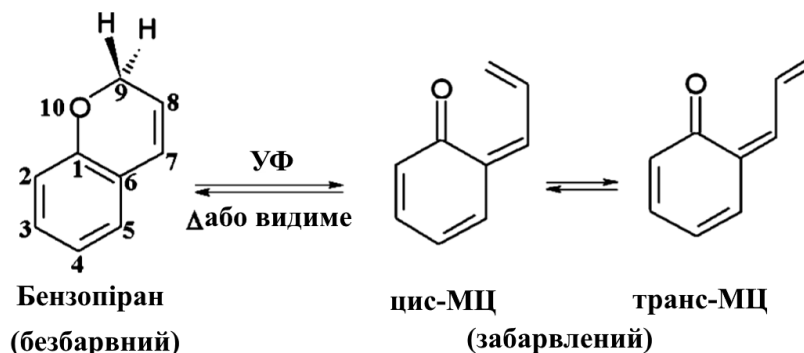


Рис. 2.1. Схематичне зображення загальної структури бензопірану. Адаптовано з роботи [166]

У роботі [167] було показано, що хроменовий фрагмент спіропіранів фотохромний. Фотозбудження при низьких температурах безбарвного 2H-бензопірану викликало розрив C-O зв'язку, що привело до відкритої кольорової структури, яка поверталася до початкової закритої структури термічно або фотохімічно. Результати даної роботи вказують на можливість використання бензопіранів як моделі для вивчення спіропіранів.

Для перевірки найбільш прийняттого метода для геометричної оптимізації було обрано функціонали B3LYP, CAMB3LYP та PBE0. Функціонал B3LYP базується на гібридному функціоналі, у якому обмінна енергія розраховується з використанням точного результату, отриманого методом Хартрі-Фока. Вклад обмінного функціоналу для B3LYP складає 20%. На відміну від B3LYP, у функціоналі CAMB3LYP вклад обміну Хартрі-Фока плавно змінюється в залежності від міжелектронної відстані від 20% до 100%. У функціоналі PBE0 використовується обмінна енергія Пердю—Бурке—Ернцгергофа та обмінна енергія Хартрі-Фока у співвідношенні 3:1. Окрім цього, у PBE0 включається повна кореляційна енергія PBE.

У ролі базисного набору було обрано 6-31G(d) завдяки гарному балансу між ефективністю та точністю. Отримані значення довжин зв'язків порівнювались із результатами, отриманими багатоконфігураційним методом CASSCF з базисним

набором 6-31G(d), представленими у роботі [166], при цьому активний простір складався з 12 електронів та 11 орбіталей.

Для кожного методу була розрахована характеристична величина, яка дорівнює середньоквадратичному відхиленню довжин зв'язків від еталонної структури:

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - c_i)^2}{n}}, \quad (2.19)$$

де  $n$  – кількість зв'язків у молекулі,  $b_i$  – довжина  $i$ -го зв'язку, отриманого методом CASSCF/6-31G(d),  $c_i$  – довжина  $i$ -го зв'язку, отриманого тестовим методом, для якого розраховується характеристична величина.

Якщо результати розрахунків, отримані методом CASSCF/6-31G(d) прийняти за еталон, то відхилення від них будуть наступні: для методу B3LYP – 0,034, CAMB3LYP – 0,028, PBE0 – 0,041. Отже, найменше відхилення від значень, отриманих методом CASSCF/6-31G(d) є значення, отримані методом CAMB3LYP. Таким чином, він буде використовуватись для геометричної оптимізації досліджуваних структур. Після геометричної оптимізації для критичних точок було обчислено енергію методами B3LYP, CAMB3LYP, PBE0, але з більш гнучким базисним набором – cc-pVDZ (табл. 2.1). Енергії, представлені у табл. 2.1, отримані відносно Мц (ТТС).

Таблиця 2.1

**Відносні енергії структур, які залучені до процесу Мц → Бп  
перетворення**

	CASPT2/6- 31G(d), eB	B3LYP/cc- pVDZ, eB	CAMB3LYP /cc-pVDZ, eB	PBE0/cc-pVDZ, eB
Мц-транс	0	0	0	0
Мц-цис	0,27	0,22	0,22	0,22
TS <sub>цис/транс</sub>	0,36	0,52	0,46	0,5
TS <sub>цис/Бп</sub>	0,52	0,64	0,69	0,58
Бп	-1,03	-0,81	-1,05	-1,07

Із отриманих результатів неможливо однозначно зробити висновок про те, який метод дає найкращі результати при розрахунку енергій, так як отримані енергії відрізняються незначно. Таким чином, вибір функціоналу було зроблено на основі попередніх досліджень подібних систем [161], де розглядалися нейтральна та заряджена системи. У згадуваній роботі функціонал CAM-B3LYP було обрано через те, що він здатний описати водневі зв'язки та коректно відтворити відносні стабільності, які були отримані експериментально. Таким чином, для розрахунку енергій був обраний функціонал CAM-B3LYP.

### **2.3 Обґрунтування коректності використання напівемпіричних методів для трудомістких розрахунків [40]**

Незважаючи на те, що напівемпіричні методи поступаються методам *ab initio* або DFT, їх використання може бути обґрунтовано для класу органічних молекул. Їх перевагою є те, що їх параметризацію проводили з урахуванням експериментальних значень характеристик реальних речовин. Тому ці значення відтворюються досить точно і адекватно відображають результати експерименту [168]. Принципово напівемпіричні та *ab initio* методи не відрізняються у своїх підходах до вирішення рівняння Шредінгера. Більш того, напівемпіричні методи і *ab initio* методи мають однакову загальну схему обчислень, але у напівемпіричних методах кожен етап розрахунків значно спрощується [169].

Напівемпіричні методи вдало використовуються у наступних випадках:

- для великих систем, для яких ці методи є єдиними квантово-механічними методами, що можуть застосовуватись на практиці при розрахунках.
- як перший крок у дослідженні великих систем. Наприклад, напівемпіричний метод можна застосувати для великої системи, щоб отримати початкову структуру для подальшої оптимізації методом ХФ або DFT.
- для дослідження молекулярних систем в основному стані, для якого напівемпіричний метод є добре параметризованим та добре відкаліброваним.



- для отримання якісної інформації про молекулу, наприклад молекулярні орбіталі, атомні заряди. Також напівемпіричні методи можуть успішно використовуватись для передбачення енергетичних трендів.

У даній роботі приділяється увага якісній інформації про досліджувану молекулу, такій як молекулярні орбіталі та енергетичні тренди, а не абсолютні значення. У зв'язку з тим, що DFT вимагає багато часу, деякі складні розрахунки були проведені за допомогою методу AM1.

Метод AM1 застосовує підхід для апроксимації двоелектронних інтегралів, що і MNDO, але AM1 використовує модифікований вираз для відштовхування між ядрами. Модифікований вираз приводить до нефізичних сил тяжіння, які імітують Ван-дер-Ваальсові взаємодії. Модифікація також вимагала повторної параметризації моделі. В цій параметризації особливий акцент ставився на дипольні моменти, потенціали іонізації та геометрії молекул. Хоча це і дозволяє зробити деякий опис водневих зв'язків, але інші недоліки методу MNDO, такі як систематичні переоцінки основностей, залишилися невирішеними. З іншого боку, порівняно з MNDO, AM1 покращує деякі властивості, такі як теплоту формування.

Для того, щоб переконатись, що метод AM1 дає достовірні результати для досліджуваної системи молекул, було розраховано потенціальний енергетичний бар'єр  $\text{Cp} \rightarrow \text{Mz}$  перетворення методом DFT на рівні CAMB3LYP/ cc-pVDZ (рис. 2.2 а). та напівемпіричним методом AM1 (рис. 2.2 б).

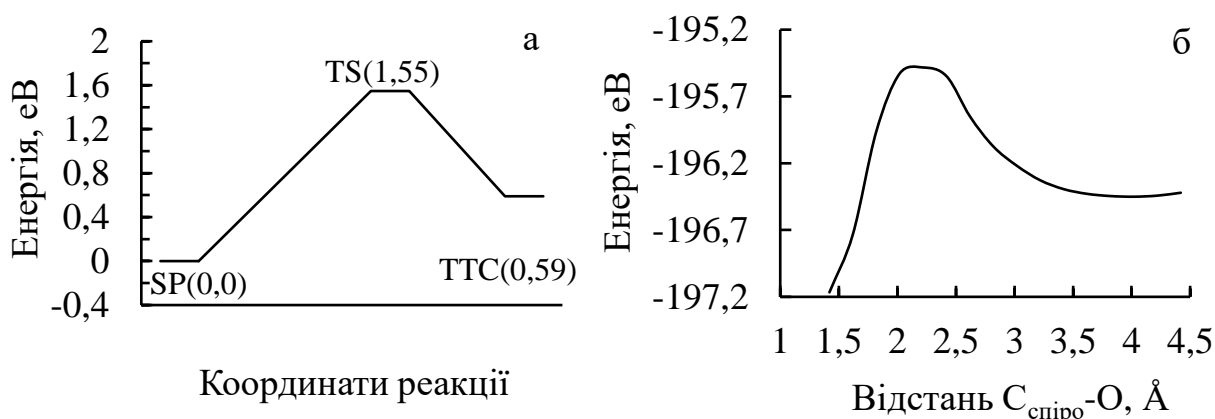


Рис. 2.2. Потенціальний енергетичний бар'єр  $\text{Cp} \rightarrow \text{Mz}$  перетворення отриманий методом DFT (а) та AM1 (б)

Для побудови рис. 2.2б відстань між атомом кисню та  $C_{\text{спіро}}$  сканувалась з кроком 0,2 Å. Зв'язок  $C_{\text{спіро}}-O$  фіксувався та на кожному кроці сканування проводилась геометрична оптимізація інших зв'язків.

Аналіз залежності на рис. 2.2 дозволяє вказати на те, що величина енергетичного бар'єра для  $Sp \rightarrow Mz$  трансформації, отриманого методом DFT становить 1,55 еВ. Бар'єр, отриманий при покроковій ізомеризації  $Sp$  в  $Mz$  становить 1,64 еВ. Ці результати показують незначну відмінність. Із отриманої потенціальної поверхні основного стану видно, що розрив зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$  відбувається приблизно при відстані між атомами 2.3 Å, коли енергія молекули досягає -195.5 еВ.

## 2.4 Моделювання фізичних процесів запису інформації на основі системи Спіропіран-Мероціанін [34, 35, 51, 52]

Молекула спіропірану складається з двох фрагментів: індолінового та піранового, які поєднуються спільним  $sp^3$  гібридизованим атомом вуглецю. Дві частини є ортогональними, а атом  $C_{\text{спіро}}$  запобігає сполученню двох  $\pi$ -електронних систем. При опроміненні ультрафіолетовим світлом (УФ) безбарвна, закрита, незаряджена, неплоска форма спіропірану переходить в кольоровий, цвітер-іонний, плоский, відкритий ізомер, який називається мероціанін (Мц) (рис. 2.3).

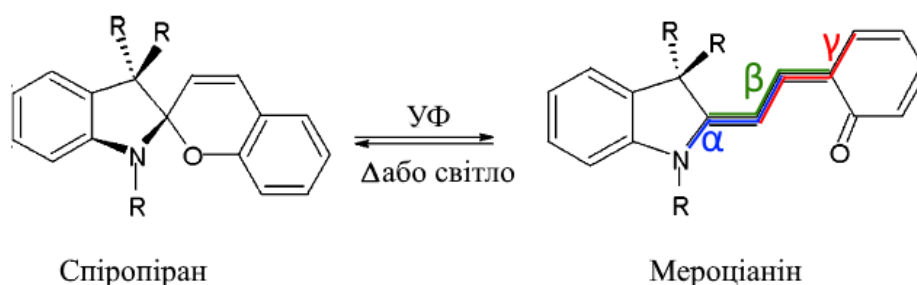


Рис. 2.3. Схематичне зображення оборотної фотоізомеризації в системі спіропіран-мероціанін

Мероціанін поглинає у видимій області завдяки розширеній  $\pi$ -електронній системі. Мц повертається до початкової форми термодинамічно в темнових умовах або при опроміненні видимим світлом (зокрема білим або зеленим світлом).

В даній роботі вивчалися властивості 1,3 dihydro-1,3,3-trimethyl-6-nitro-spiro[2H-1-benzopyran-2,2-[2H]indole] спіропірану, представлений на рис. 2.4.

Фотохромні властивості спіропірану визначаються розривом зв'язку в бензопірановому фрагменті. Цей розрив приводить до появи відкритою форми – мероціаніну. Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення протікає через ряд конформерів Мц. В той час, як ізомеризація нейтрального Сп в Мц зазвичай викликана фотоактивацією, зворотна реакція може протікати термічно через те, що конформери Мц менш стабільні, ніж спіропіран. Вивчення нейтрального термічного ізомеризаційного шляху є важливим для розуміння механізму функціонування комірки пам'яті. Характеристика ізомеризаційних бар'єрів між різними конформерами Мц також є важливим аспектом для розуміння процесів, що протікають в системі Сп-Мц після фотоактивації. Також важливим моментом є розуміння ролі стеричних бар'єрів на шляху Сп $\rightarrow$ Мц перетворення.

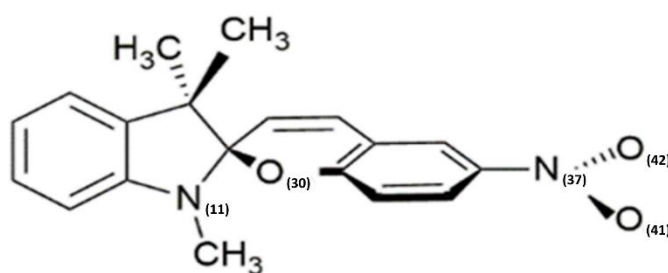


Рис. 2.4. Загальна форма досліджуваної молекули спіропірану.

Процес розкриття кільця в молекулі спіропірану включає в себе декілька конформерів Мц як проміжні стани. Мероціанін має 8 конформерів, які можуть бути отримані шляхом обертання навколо центрального С-С зв'язку. Ці ротамери позначають як ССС, СТС, ССТ, ТСС, ТТТ, ТСТ, СТТ, ТСС. Схематичне зображення ротамерів представлено на рис. 2.5.

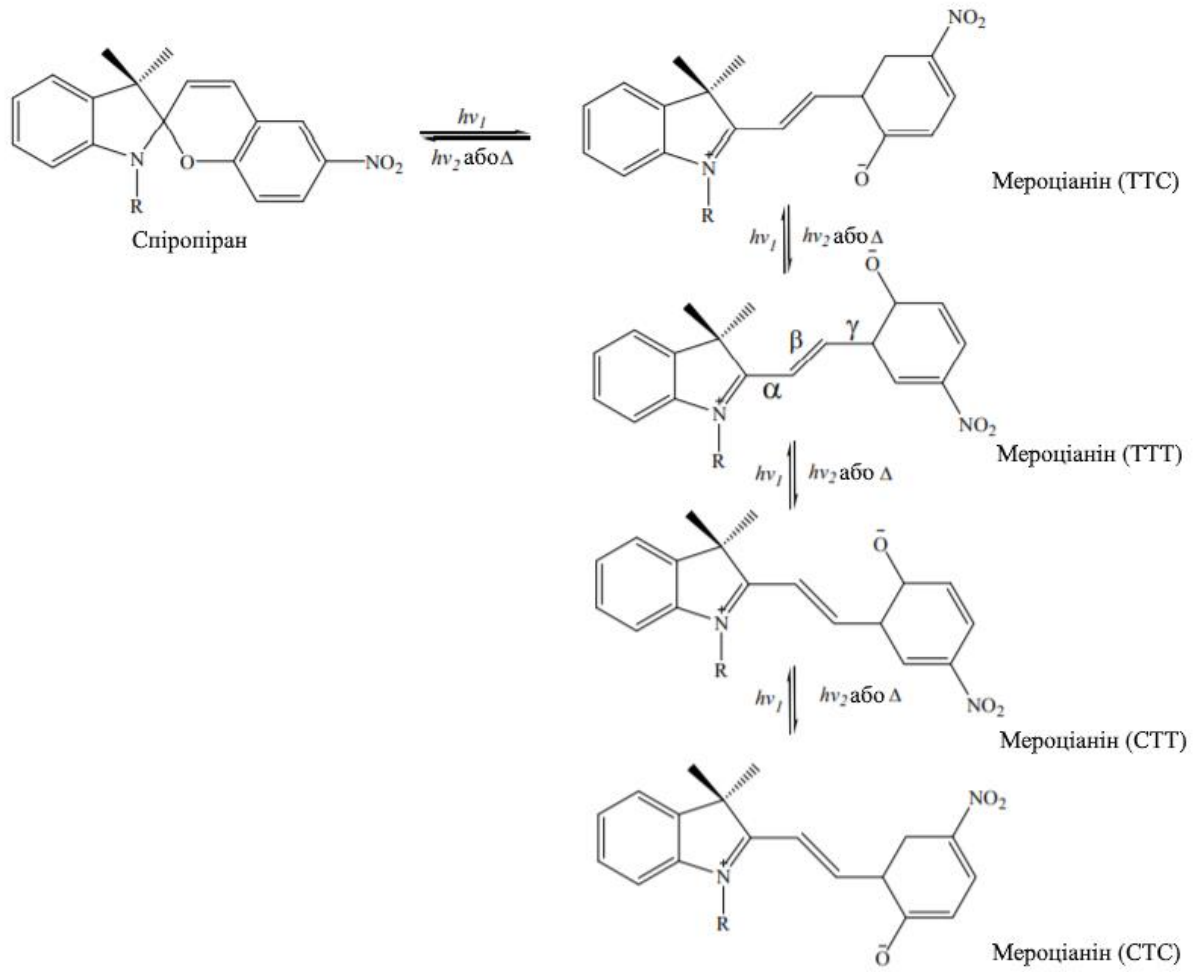


Рис. 2.5. Схематичне зображення ізомерів мероціаніна. Адаптовано з роботи [172]

На рис. 2.5 ізомери з цис- конфігурацією центрального подвійного зв'язка С-С не показані через те, що вони мають значно вищу енергію в порівнянні з відповідними транс ізомерами.

Ці Мц ізомери відрізняються геометричним розташуванням відносно центрального ланцюга з трьох С-С подвійних зв'язків і вони позначаються послідовністю з трьох літер С або Т, що відповідно вказує на цис ( $0^\circ$ ) або транс ( $180^\circ$ ) конфігурацію.

В експериментальних роботах [170, 171] конформери Мц, які були виявлені у розчинах відповідали в основному ТТТ або ТТС формам.

У даній роботі молекула Сп, конформери Мц та перехідні стани (Ts), що поєднують локальні мінімуми були отримані та оптимізовані у Gaussian методом CAMB3LYP з базисним набором 6-31G(d). Це було зроблено для того, щоб визначити шлях реакції перетворення Сп в Мц після фотоактивації. Всі отримані мінімуми та перехідні стани були перевірені частотними розрахунками. Після геометричної оптимізації були обчислені вільні енергії на рівні CAMB3LYP/cc-pVDZ. На рис. 2.6 енергії представлені відносно молекули Сп.

Потенціальна енергетична поверхня, що відповідає Сп  $\rightarrow$  Мц перетворенню представлена на рис. 2.6.

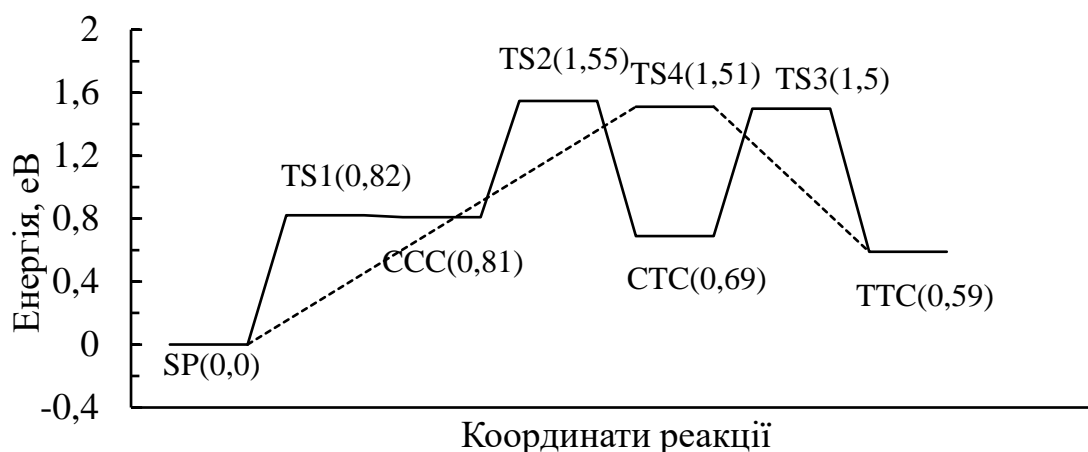


Рис. 2.6. Потенціальна енергетична поверхня для Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення.

На шлях реакції перетворення впливає спорідненість атома піранового кисню до метильних груп індолінового фрагмента. Насправді, при спробах

оптимізувати гіпотетичний ТСС конформер, в ході геометричної оптимізації, він релаксував до форми Сп. Це відбувається через наявність стеричних перешкод з метильними групами.

Згідно проведених розрахунків, ТТС конформер виявився найстабільнішим. ТТТ трохи менш стабільний, ніж ТТС (близько 0,06 eV). Ці результати добре узгоджуються з попередніми дослідженнями [173, 174]. Енергії конформерів Мц та Сп були отримані DFT методом на рівні camB3LYP/cc-pvdz та представлені у таблиці 2.2.

Якщо розглядати стабільність усіх конформерів Мц і розташувати їх у порядку зростання стабільності, то послідовність буде мати наступний вигляд: ТСТ → ССТ → ССС → СТС → СТТ → ТТТ → ТТС. З послідовності видно, що конформери з транс конфігурацією двогранного кута  $\beta$  більш стабільні ніж ті, що мають цис конфігурацію. Цис ізомери мають відносно більшу енергію через наявність внутрішнього стеричного бар'єра. Наші розрахунки підтвердили дані, що були отримані у роботі [175].

Таблиця 2.2

### Енергії спіропірана та конформерів мероціаніна

Форма	Сп	СТТ	СТС	ТТС	ТТТ	ССС	ССТ	ТСТ
Енергія, Хартрі	-1069,459	-1069,434	-1069,435	-1069,438	-1069,436	-1069,430	-1069,423	-1069,411

Перший крок на реакційному шляху Сп-Мц перетворення відповідає розриву зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$  та утворення першого проміжного конформера – метастабільного ССС. Сформована відкрита цисоїдна проміжна форма стерично деформована, так як дві частини молекули все ще ортогональні. Через геометричні перегрупування цисоїдна форма швидко перетворюється в плоскі ізомери Мц (рис. 2.6) [176]. Сп → ССС трансформація протікає через перехідний стан (Ts1), що відповідає розриву  $C_{\text{спіро}}-O$  зв'язку. У стані Ts1 зв'язок  $C_{\text{спіро}}-O$  подовжується до 2,348 Å, в той час, як у закритій формі Сп довжина зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$  становить

1,464 Å. На етапі відкриття кільця в молекулі спіропірана спостерігається зміна гібридизації атомних орбіталей чотиригранного атома С з  $sp^3$  до  $sp^2$ . Перегібридизація орбіталей вказує на те, що два ароматичні кільця більше не перпендикулярні. Отриманий бар'єр для відкриття кільця становить 0,82 еВ, тоді як бар'єр для зворотнього перетворення складає лише 0,01 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. На рис. 2.6 також представлений прямий ізомеризаційний шлях від Сп до Мц через перехідний стан Ts4. Ts4 отриманий без послідовної ізомеризації.

Таким чином, результати показують, що ізомеризація починається з розриву зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$ , а потім вона може відбуватися або послідовно, через перехід до форми ССС, а потім до інших ротамерів, або за допомогою одного кроку, що приводить до утворення стабільного конформера ТТС. Відмінності енергій двох вищезгаданих шляхів реакції не є суттєвими, тому можна припустити, що всі мінімуми можуть виявитися короткоіснуючими проміжними станами в реакції Сп-МЦ трансформації.

Процес Сп-Мц трансформації та оборотний процес проявляється в оптичному спектрі поглинання. Наявність в молекулі спіропірану двох невзаємодіючих  $\pi$ -електронних систем викликає наявність смуг у спектрі поглинання в УФ області спектра. З іншого боку, молекула мероціаніну має єдину  $\pi$ -електронну систему, що забезпечує поглинання молекулою у видимій області спектру. Для знаходження спектрів поглинання молекул враховувалась конфігураційна взаємодія між 10 зайнятими та 10 вільними орбіталями. Отримані спектри поглинання молекул спіропірана та мероціаніна показані на рис. 2.7а та рис. 2.7б відповідно.

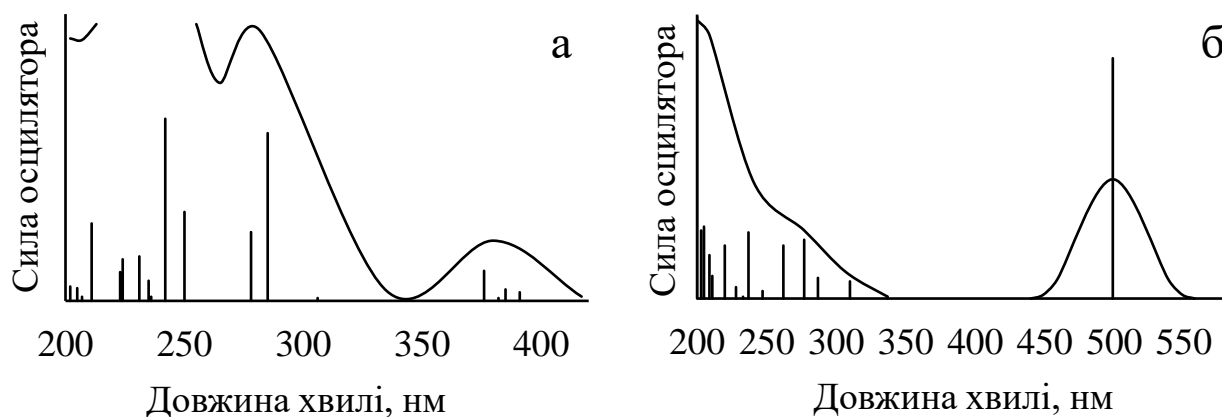


Рис. 2.7. Спектр поглинання спіропірану (а) та мероціаніна (б)

На рис. 2.7а та рис. 2.7б вертикальні лінії показують розраховані положення квантових переходів, суцільна крива – розрахункові спектри поглинання. Порівняння отриманих спектрів поглинання з експериментальними результатами показали їх повну узгодженість [177]. Присутність широкого піку з центром поблизу 500 нм на рис. 2.7б є наслідком наявності нітро-радикальної групи  $\text{NO}_2$ . В експериментальній роботі [178] показано, що приєднання різних радикальних груп може змінювати колір зразка від жовтого до темно синього після дії УФ випромінювання.

У різних літературних джерелах мероціанін зустрічається як у формі ТТС, так і у формі ТТТ [179-182], але пояснення, чому розглядається саме ця форма немає. З таблиці 3.1 видно, що енергії цих форм майже не відрізняються. В даній роботі розглядається можливість перетворення однієї форми Мц в іншу. Існування різних конформацій молекули Мц обумовлюється обертанням фрагментів молекули відносно один одного навколо з'єднуючого хімічного зв'язку. Різні конформації характеризуються різними значеннями потенціальної енергії. Остання змінюється періодично при зміні кута відносно поворота фрагментів молекули і описується потенційною функцією внутрішнього обертання.

Для обґрунтування можливості переходу одного ротамера в інший, необхідно знайти оптимальну конфігурацію фенільної частини молекули



шляхом вивчення обертання цього фрагмента навколо подвійного зв'язку С-С (рис. 2.8), який відповідає зв'язку  $\gamma$  з рис. 2.3.

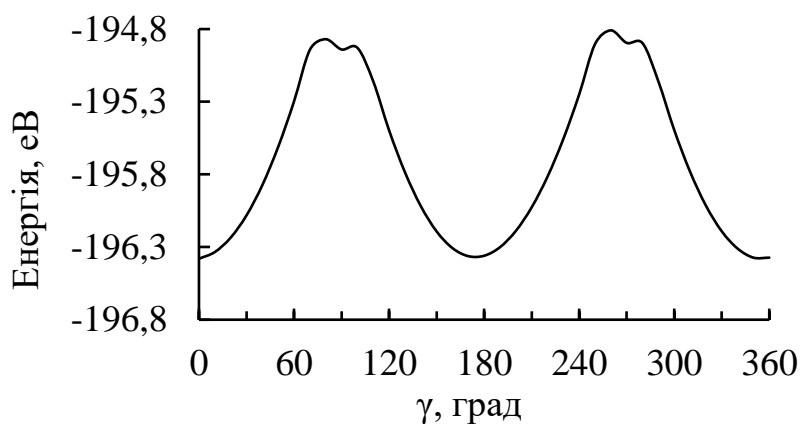


Рис. 2.8. Потенціальний енергетичний бар'єр для ротамера відносно  $\gamma$  зв'язку

Енергії, представлені на рис. 2.8, отримані напівемпіричним методом AM1.

Розрахунки та аналіз потенціального бар'єра при дослідженні «відкритої» форми молекули мероціаніна показали, що обидва ізомери знаходяться в потенціальних ямах. З рис. 2.8 видно, що обидві конфігурації мають практично однакові енергії. Таким чином, форми ТТС та ТТТ можна вважати рівновірогідними. Енергетичний бар'єр між цими конфігураціями складає 1,6 еВ. Це робить ротамери стабільними (частотний коефіцієнт переходу від одного ротамеру до іншого становить  $0,24 \cdot 10^{-15} \text{ c}^{-1}$ ). Проте, подальша трансформація молекул буде відрізнятися.

У молекулі Сп атом  $C_{\text{спіро}}$  пов'язаний з іншими атомами чотирма рівноправними зв'язками, які лежать в одній площині під кутом  $109^\circ$  один до одного. Таким чином, має місце  $sp^3$  гібридизація. Після розриву зв'язку відбувається перегібридизація та атом  $C_{\text{спіро}}$  стає  $sp^2$  гібридизованим. Негібридна р-атомна орбіталь бере участь в утворення  $\pi$ -зв'язку, що відповідає за провідність в молекулі Мц. На рис. 2.9 представлено залежність двогранного кута  $N_{11}-C_{25}-C_{26}$  від відстані  $C_{\text{спіро}}-O$ .

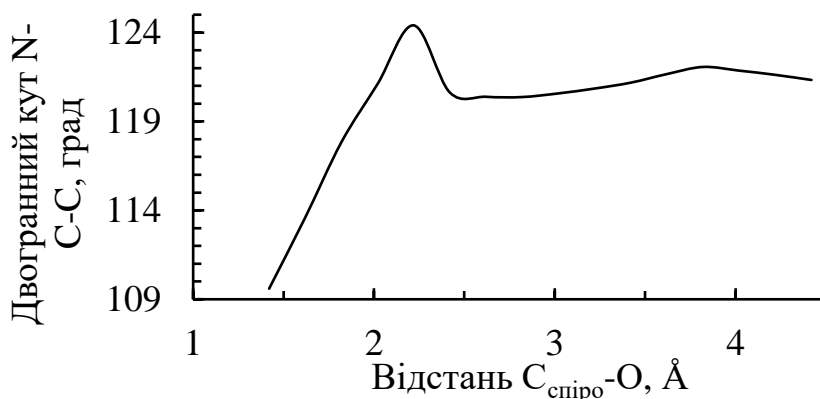


Рис. 2.9. Маршрут перегібридизації в молекулі Сп

Із рис. 2.9 видно, що молекулі Сп дійсно відповідає  $sp^3$  гібридизація. При поступовому збільшенні відстані  $C_{\text{спіро}}-O$  відбувається поступове збільшення значення двогранного кута  $N_{11}-C_{25}-C_{26}$  і коли відстань між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та  $O$  стає більшим, ніж  $2,5 \text{ \AA}$ , значення двогранного кута  $N_{11}-C_{25}-C_{26}$  стає близьким до  $120^\circ$ . Це говорить про  $sp^2$  гібридизацію атомних орбіталей  $C_{\text{спіро}}$ .

Для повного розуміння фізичних процесів, які протікають при  $Sp \rightarrow Mц$  було необхідно дослідити взаємодію основного енергетичного стану з нижчими збудженими станами. Незважаючи на прогрес в області розрахунків збуджених станів молекул, питання обчислення молекули в її електронних збуджених станах все ще залишається досить складним, особливо для відносно великих молекулярних систем. У порівнянні з дослідженнями основного стану системи  $Sp-Mц$ , опубліковано небагато результатів, які стосуються вивчення поведінки системи у збуджених станах [183-185]. Деякі дослідження пропонують триплетний шлях  $Sp \rightarrow Mц$  перетворення [183], інші – синглетний шлях [184]. У роботі [185] була досліджена збуджена синглетна потенціальна поверхня та потенціальна поверхня основного стану для розриву  $C-O$  зв'язку в бензопірані. Було показано, що кіничний перетин між поверхнями  $S_1$  та  $S_0$  може вказувати на можливість того, що система зі збудженого стану може перейти в основний в точці перетину. Пізніше, у роботі [166] вивчався механізм  $Mц \rightarrow Sp$  трансформації та запропонована наступна двокрокова модель: спочатку збудження відбувається до стану  $S_2$ , потім відбувається кіничний перетин  $S_2/S_1$ . Далі відбувається кіничний перетин  $S_1/S_0$ , при якому має місце перехід до

основного стану. У роботі [186] були вивчені декілька синглетних збуджених станів, як для Сп так і для відкритих форм Мц, та проаналізовані різні конічні перетини  $S_1/S_0$ . Запропонований механізм ультрашвидкого відкривання/замикання кільця в системі Сп-Мц описується виключно через збуджені синглетні стани та включає ряд нижче розташованих конічних перетинів  $S_1/S_0$ .

Незважаючи на спроби вчених пояснити механізм Сп  $\rightarrow$  Мц трансформації через збуджені стани, все ще немає повного розуміння протікання реакції, зокрема залишається незрозумілим, яку роль відіграє триплетний стан у фотохімічній реакції. Отже, для раціонального проектування одномолекулярних приладів на основі Сп, розуміння механізмів Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення в збуджених станах є важливим і необхідним поряд з розумінням механізмів, які відбуваються в основному стані.

Одним з ефективних методів для геометричної оптимізації електронних збуджених станів вважається метод CASSCF [187]. Для багатоатомних складних систем обчислювальна складність та трудомісткість є серйозною проблемою. Тому для отримання загальної картини механізму фотохромізму у збудженому стані розрахунки проводились напівемпіричним методом AM1. Для цього на кожному кроці Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення проводилася геометрична оптимізація із розрахунком дельт енергій збуджених станів. У результаті було отримано графіки основного і збуджених станів для Сп  $\rightarrow$  Мц перетворення (рис. 2.10).

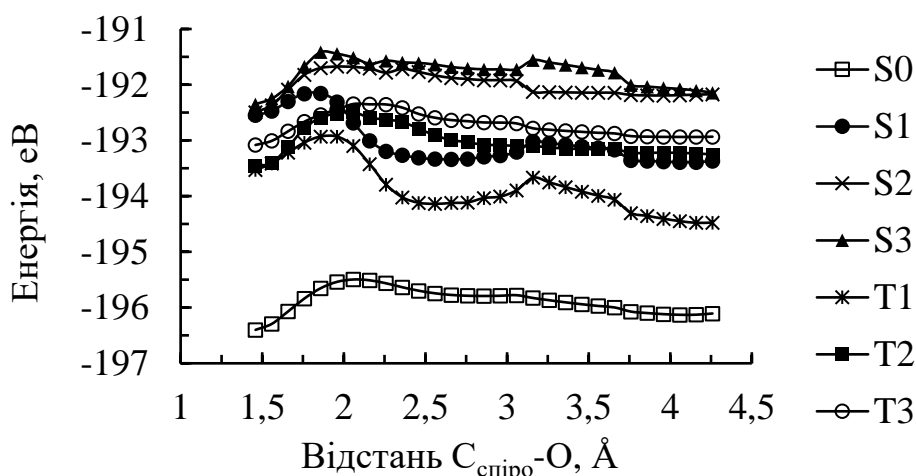


Рис. 2.10. Потенціальні енергетичні поверхні збуджених електронних станів при Сп  $\rightarrow$  Мц трансформації.

На рис. 2.10 синглетні електронні стани позначені як  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ , відповідно триплетні стани позначені як  $T$ . В свою чергу кожен з цих рівнів може складатися з безлічі коливальних енергетичних рівнів.

Експериментально встановлено [188, 189], що УФ випромінювання з довжиною хвилі 340 нм (3.68 eV) ініціює забарвлення спіропіранів. Енергія збудження закритої форми Сп становить близько 3.8 eV (різниця енергій між основним станом  $S_0$  та першим збудженим синглетним станом  $S_1$ ). Трансформація Сп в Мц може відбуватися у збудженому синглетному стані, тоді, Мц буде флуорісцювати у видимій області спектру. Інший можливий механізм полягає в тому, що закритий Сп може бути переведений у збуджений синглетний стан з подальшим безпроменевим розпадом через інтеркомбінаційну конверсію у триплетний стан  $T_1$ . На такий синглет-триплетний перехід існує заборона по спіну. Але існують умови, які можуть частково зняти цю заборону. Для цього необхідно збільшити спін-орбітальну взаємодію. У випадку молекули Сп спін-орбітальна взаємодія збільшується за рахунок гібридизації атому карбону  $C_{\text{спіро}}$ . Як було показано вище,  $sp^3 \rightarrow sp^2$  перегібридизація в молекулі Сп відбувається, коли відстань між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та О стає приблизно  $2.2\text{\AA}$ . З рис. 2.10 видно, що на цій відстані може відбуватися конічний перетин синглетної та триплетної енергетичної поверхонь (різниця енергій між потенціальними поверхнями складає 0,02 eV) з подальшою цис-транс ізомеризацією у триплетному стані.

## 2.5 Моделювання фізичних процесів стирання інформації на основі системи Спіропіран-Мероціанін [34, 36, 41, 45]

Як було зазначено у пп.2.3, для запису інформації, тобто Сп→Мц трансформації необхідно подолати енергетичний бар'єр приблизно 1,5 eV, для стирання інформації необхідно подолати енергетичний бар'єр величиною приблизно 1 eV. В даному підпункті вивчається вплив замісника на механізм реакції, а також можливі шляхи пониження бар'єру, які можуть сприяти

пришвидженню процесу запису-стиранні інформації. На рис. 2.11 зображено структуру молекули заміщеного спіропірана.

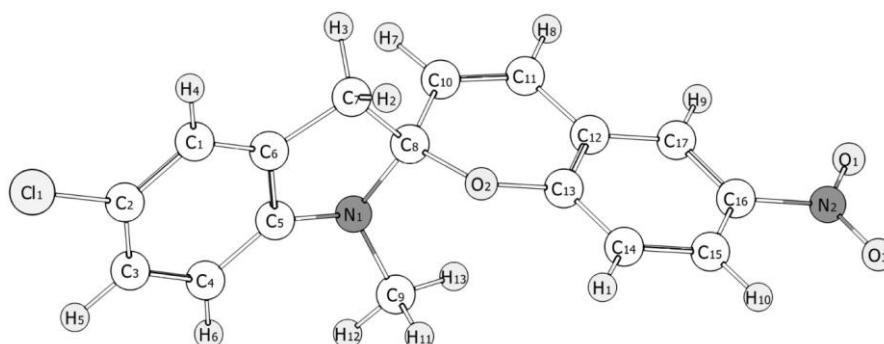


Рис. 2.11. Загальна структура заміщеного спіропірана

Як замісник був обраний атом С1 в індоліновому фрагменті та у п'ятичленному кільці метильні групи були замінені на атоми водню для того, щоб при конформаційних перетвореннях не утворювались стеричні енергетичні бар'єри. С1 та нітрогрупа на кінцях молекули були обрані для того, щоб забезпечити локалізацію молекули між двома електродами.

Приєднання замісників до молекули може суттєво змінити її властивості. У контексті використання Сп-Мц системи для зберігання інформації потрібно мати два стабільні спектрально розрізнюванні стани. Для перевірки впливу замісників на молекули Сп та Мц були розраховані спектри поглинання (рис. 2.12).

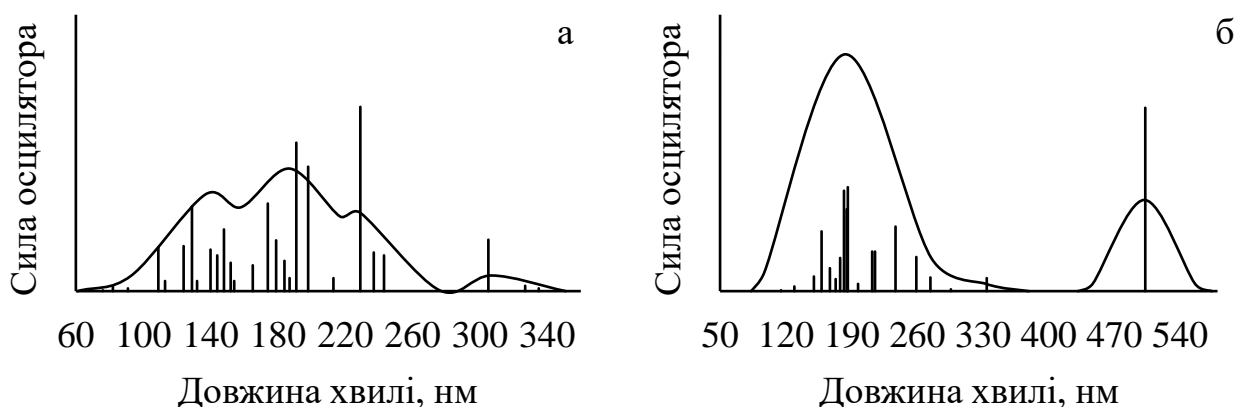


Рис. 2.12. Спектр поглинання заміщеного спіропірана (а) та заміщеного мероціаніна (б)

При розрахунку спектрів поглинання молекул Сп і Мц до уваги брались 10 зайнятих та 10 вільних молекулярних орбіталей. Із розрахованих спектрів видно, що замісники несуттєво впливають на характер спектрів поглинання: Сп поглинає в УФ області, а Мц – у видимій області спектру. Отже два стани системи залишаються спектрально розрізнюваними.

Структурна різниця між спостережуваними молекулами полягає в тому, що молекула мероціаніну має планарну структуру, а в молекулі спіропірану індоліновий і фенільний (бензопірановий) фрагменти ортогональні. Звідси випливає те, що якщо розглядати трансформацію від молекули Мц до Сп, то одна частина молекули повинна бути повернена на  $90^\circ$  відносно іншої. Крім того, ланцюг атомів -СН-СН-, що з'єднує фенільний фрагмент з вуглецевим спіроатомом, повинен змінювати свою конфігурацію від транс-конфігурації до цис-конфігурації під час Мц-Сп переходу.

Розрахунки показали, що під час конформаційних перетворень в системі Сп-Мц виникають потенціальні енергетичні бар'єри. Форма потенціальних енергетичних бар'єрів та їх величина розраховані методом DFT та представлена на рис. 2.13.

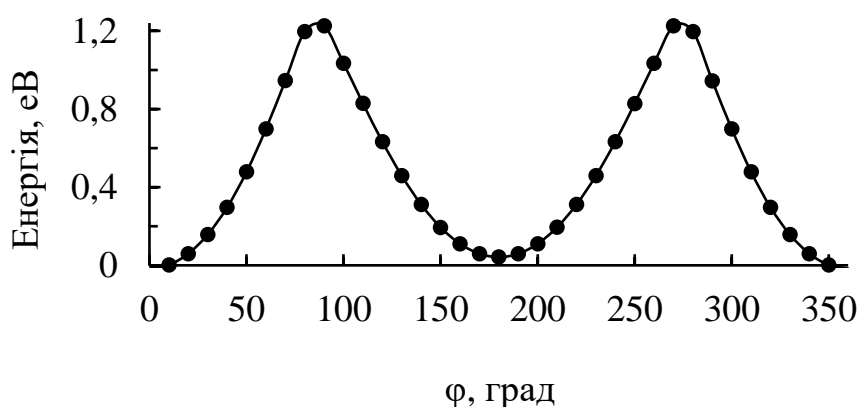


Рис. 2.13. Потенціальний енергетичний бар'єр ротамера відносно зв'язку С(11)-С(12)

Для отримання потенціальних енергетичних бар'єрів при обертальних процесах в Мц навколо зв'язку -СН-СН-, які зображені на рис. 2.13, двогранний

кут між індоліновим та бензопірановим фрагментами змінювався поступово з кроком у  $10^\circ$ . При цьому при кожній зміні двогранного кута проводилася оптимізація геометрії структури. Таким чином, були отримані стаціонарні стани і оптимальні положення ядер. Для обчислення енергії молекули на кожному кроці використовувався рівень теорії CAMB3LYP/6-31G(d). Енергії, представлені на рис. 2.13 вказані відносно енергії Мц-ТТС. Із потенціального енергетичного бар'єру видно, що обертання фенільного фрагмента на  $90^\circ$  вимагає енергії близько 1,23 еВ.

Маршрут Сп-Мц трансформації був отриманий напівемпіричним методом АМ1, аналогічно до рис. 2.2б і зображений на рис. 2.14. З отриманих результатів, які представлені на рис. 2.14а можна зробити висновок, що замісники суттєво вплинули на висоту енергетичних бар'єрів, що виникають при Сп  $\rightarrow$  Мц та зворотній трансформації. Для Сп  $\rightarrow$  Мц переходу отриманий потенціальний енергетичний бар'єр висотою 0,98 еВ, для зворотного переходу – 0,58 еВ. Це означає, що енергетичні бар'єри стали майже у півтора рази менші, ніж ті, які розглядалися у першій частині розділу для незаміщеної системи.

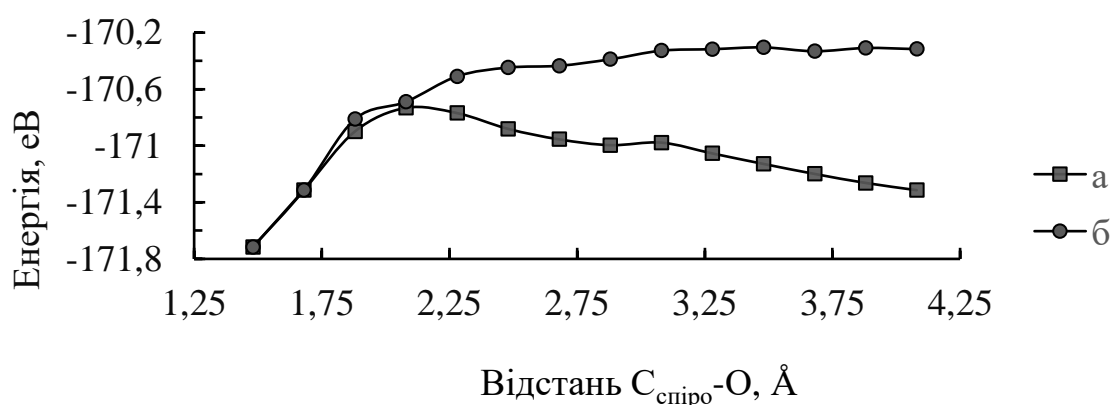


Рис. 2.14. Залежність енергії електронної системи молекули від відстані  $C_{\text{спіро}}-O$  у випадку звичайного Мц $\rightarrow$ Сп переходу (а) та Мц $\rightarrow$ Сп переходу з фіксованим кутом у  $90^\circ$  між індоліновим та фенільним фрагментами (б)

Для отримання рис. 2.14б була зафіксована перпендикулярна орієнтація фенільного фрагмента відносно площини молекули, одночасно з тим, відстань

між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та  $O$  поступово зменшувалась. На кожному кроці зміни відстані  $C_{\text{спіро}}-O$  проводилась геометрична оптимізація всіх інших відстаней і кутів. Як випливає з рис. 2.14, темнове перетворення Мц в Сп по оптимізованому маршруту (крива а) вимагає енергії активації близько 0,6 еВ. При такому значенні бар'єру молекула мероціаніну проявляє нестабільність, проте реакція протікає досить повільно. Якщо фенільний фрагмент повернути на  $90^\circ$  відносно площини молекули, то на шляху до перетворення у спіропіран не буде енергетичних бар'єрів. Тому зворотнє Мц  $\rightarrow$  Сп перетворення відбувається швидко. У кінцевій точці ізомеризаційного маршруту атоми виявилися суворо в положеннях, які відповідають положенню атомів в молекулі спіропірана. Це можна пояснити конфігурацією потенціальної поверхні з «вузьким шляхом», описаною в роботі [190].

Ці результати ініціювали дослідження енергетичної структури молекули мероціаніну в залежності від кута повороту фенільного фрагмента. На рис. 2.15 представлені результати розрахунку енергетичної структури основного, збуджених синглетних і збуджених триплетних станів молекули мероціаніну.

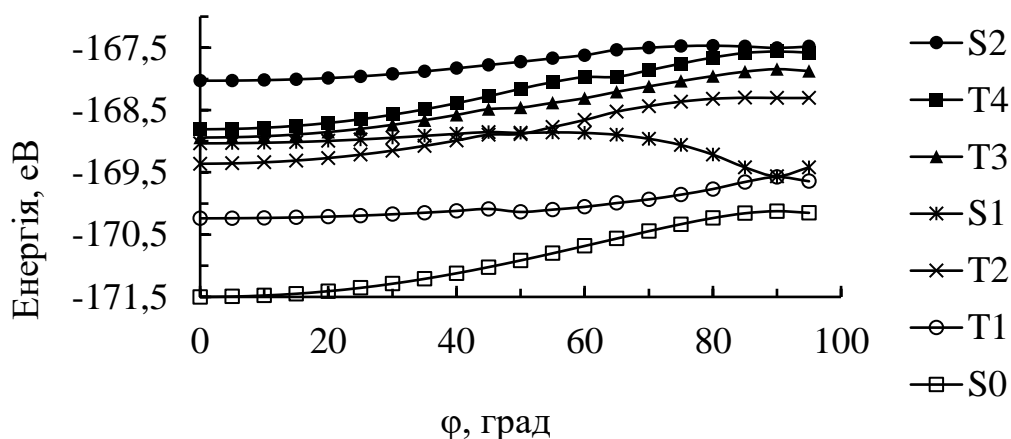


Рис. 2.15. Енергетична структура молекули мероціаніна в залежності від кута  $\phi$

Моделювання енергетичної структури молекули мероціаніну в залежності від кута  $\phi$  – кут повороту фенільної частини щодо площини молекули, показує,



що при такому обертанні фенільного фрагмента, енергія основного стану молекули збільшилася на 1,38 еВ. Це значно перевищує бар'єр, який існує на оптимальному шляху Мц  $\rightarrow$  Сп трансформації. Енергія стану T1 збільшилася на 0,6 еВ. Для інших триплетних станів збільшення енергії значно більше.

Особливу увагу слід звернути на енергетичну поверхню S1-стану. Коли кут повороту збільшується від 0° до 50°, енергія стану S1 збільшується на 0,18 еВ, а потім значно зменшується, досягаючи мінімуму при 90°. Спостережувана величина бар'єру в збудженому стані абсолютно несуттєва для процесу обертання фенільного фрагмента на 90°. Причиною зниження енергії молекули в стані S1 може бути той факт, що фрагмент ВЗМО на зв'язку С-Ph має зв'язуючий характер і НВМО на тому ж самому зв'язку – розпушуючий характер. Відповідні молекулярні орбіталі (МО) зображені на рис. 2.16.

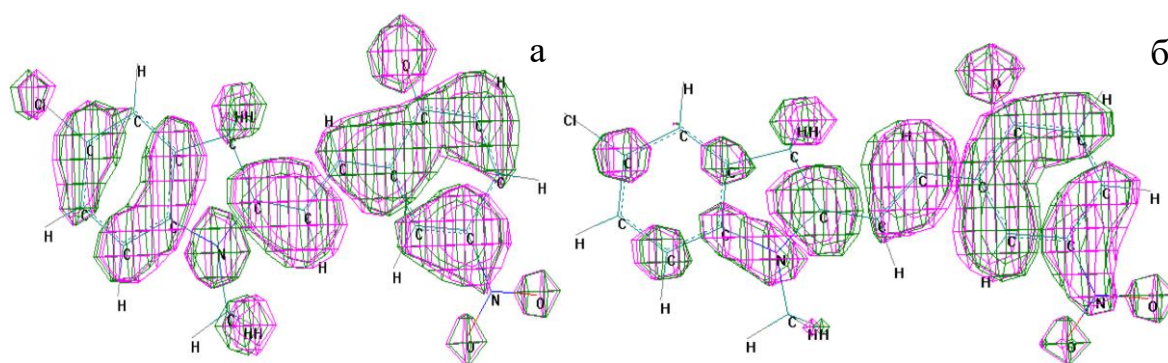


Рис. 2.16. Молекулярна орбіталь №58 – ВЗМО (а) та молекулярна орбіталь №59 – НВМО (б)

Розраховане значення енергії збудження молекули мероціаніну в стані S1 становить 2,465 еВ, тоді як при 90° орієнтації фрагментів енергетична відстань  $\Delta E$  (S0 $\rightarrow$ S1) зменшується до 0,58 еВ. Таке зменшення енергетичної відстані значно прискорює безвипромінювальний перехід до основного стану. Оскільки енергія молекули в цьому стані (1,38 еВ) значно перевищує величину енергетичного бар'єру ( $\sim$  0,6 еВ) при Мц  $\rightarrow$  Сп перетворенні, процес фотохімічного перетворення з мероціаніну в молекулу спіропірана відбувається з високою ефективністю.

З вигляду молекулярних орбіталей основного і збудженого станів мероціаніну впливає, що не тільки зв'язок C-Ph має розпушуючий характер (саме тому відбувається обертання фенільного фрагмента навколо осі C-Ph), але зв'язок C<sub>спіро</sub>-C має такий же характер (але внесок атома C у формування молекулярної орбіталі стану S1 значно зменшений). Таким чином, необхідно дослідити та проаналізувати можливі ефекти, пов'язані з обертанням індолінової частини навколо зв'язку C<sub>спіро</sub>-C. Результат цього дослідження, а саме: залежність енергії основного і збудженого станів молекули від кута  $\phi$  – кута повороту індолінової частини навколо осі C<sub>спіро</sub>-C (від 0° до 90°) і подальшого обертання фенільного фрагмента від 0° до 90° (на графіку від 90° до 180°) представлений на рис. 2.17.

Згідно рис. 2.17, обертання обох фрагментів на 90° збільшує енергію стану S1 і не наближає структуру молекули до конфігурації, яка необхідна для створення молекули спіропірана. Обертання тільки одного індолінового фрагмента молекули навколо осі C<sub>спіро</sub>-C буде запобігати перетворенню молекули Мц в молекулу Сп через стеричну перешкоду на шляху зменшення відстані C<sub>спіро</sub>-O.

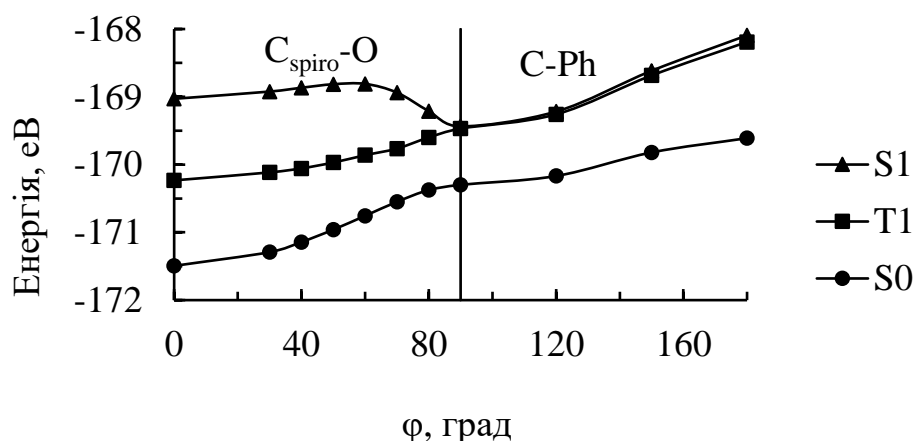


Рис. 2.17. Залежність енергії основного і збудженого станів молекули від кута  $\phi$

Висота бар'єру при повороті індолінового фрагмента становить 0,22 еВ. Внаслідок цього, поворот індолінової групи щодо фенільного фрагмента буде більш повільним (відношення вірогідностей повороту індолінового і фенільного

фрагментів складає 0,2). В результаті квантовий вихід фотоперетворення Мц в Сп залишається високим ( $\sim 80\%$ ). Таким чином, тільки поворот фенільного фрагмента навколо осі С-Ph на  $90^\circ$  забезпечує повернення молекули мероціаніну до спіропірану. Цьому сприятиме той факт, що при  $90^\circ$  орієнтації структура ланцюга -СН-СН- буде змінюватися з транс-конфігурації на цис-конфігурацію (що властиво молекулі спіропірана). Така зміна буде майже безбар'єрною.

Для повного розуміння Мц-Сп трансформації необхідно дослідити можливість існування інших кінцевих варіантів перетворення (стаціонарних станів), окрім рівноважного стану спіропірану. Для цього було проведене сканування зв'язку С<sub>спіро</sub>-О від 4,42 Å до 1,42 Å із кроком -0,2 Å. Для кожної отриманої структури проводилося сканування центрального двогранного кута  $\gamma$  від 0 до 360 градусів із кроком  $10^\circ$ . У результаті розрахунків була отримана матриця енергій, в якій одному рядку відповідає довжина зв'язку С<sub>спіро</sub>-О, а одному стовпцю – величина центрального двогранного кута  $\gamma$ . Тривимірна візуалізація отриманої матриці представлена на рис. 2.18а.

Як видно із рис. 2.18а потенціальна енергетична поверхня має як високі бар'єри так і глибокі впадини, а тому оцінити її із даного ракурсу досить складно. Більше того, рівноважний стан спіропірану опинився за бар'єром. Для того, щоб мати можливість проаналізувати отриману енергетичну поверхню, вона була зображена у формі геодезичних ліній (рис. 2.18б).

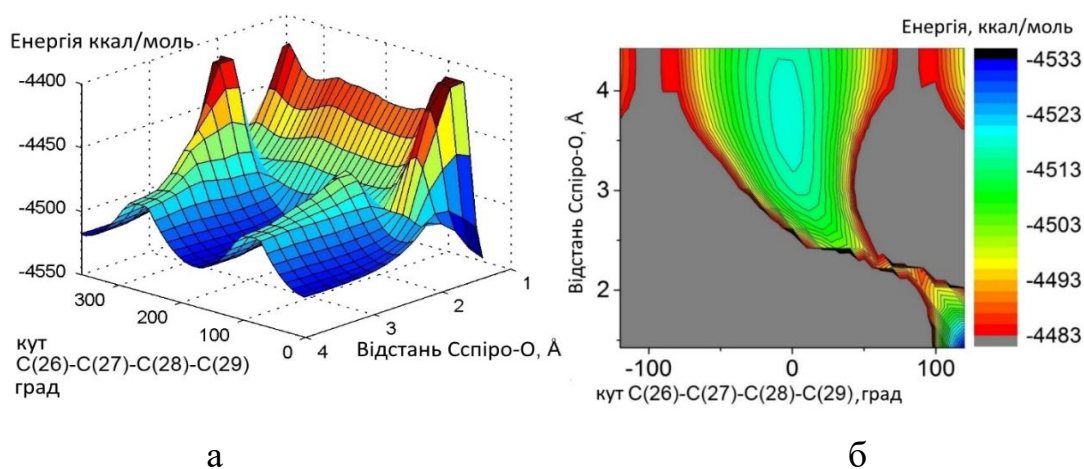


Рис. 2.18. Потенціальна поверхня спіропірана у формі 3Д діаграми (а) та у формі геодезичних ліній (б)

Із рис. 2.18б видно, що реакції перетворення Мц в Сп відповідає вузький енергетично вигідний коридор. Також видно, що найвужче місце перетворення спостерігається, коли відстань між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та О складає приблизно 2.3 Å, що відповідає відстані, при якій відбувається перегібридизація спіро карбону, та узгоджується з результатами, представленими на рис. 2.2б та 2.9. Наявність вузького енергетичного коридора при протіканні реакції Мц  $\rightarrow$  Сп перетворення, приводить до однозначного результату, а саме утворенню зв'язку між атомами  $C_{\text{спіро}}$  та О і як наслідок утворенню молекули СП.

### Висновки до розділу 2

1. Установлено, що трансформація Сп в Мц нелінійна і складається з ланцюга конформаційних перетворень. Трансформація починається з розриву зв'язку  $C_{\text{спіро}}-O$ , коли той подовжується до 2,22 Å. В той же час, величина енергетичного бар'єра до розрива зв'язку складає 1,5 еВ, для зворотного процесу – 1 еВ. При розриві  $C_{\text{спіро}}-O$  зв'язку відбувається перегібридизація атомних орбіталей вуглецю з  $sp^3$  на  $sp^2$ .

2. Показано, що при використанні С1 як замісника в індоліновому фрагменті, то має місце зменшення висоти енергетичних бар'єрів при Сп $\rightarrow$ Мц та зворотній трансформаціях майже у півтора рази. У такому випадку, молекула Мц може перетворитися на молекулу Сп при темнових умовах, подолавши потенціальний бар'єр висотою 0,6 еВ.

3. Збудження молекули мероціаніна в S1- стан робить енергетично вигідним поворот фенільного фрагмента на 90°. При цьому енергетична відстань  $\Delta E$  (S0  $\rightarrow$  S1) зменшується до 0,58 еВ, що забезпечує швидку безвипромінювальну релаксацію збудження молекули.

4. Очікується, що фотохімічне стирання записаної інформації в системі спіропіран-мероціанін відбуватиметься з квантовим виходом близьким до одиниці. Для темнового стирання записаної інформації потрібно підвищувати температуру елемента пам'яті.

5. Установлено, що конкуруючий процес до повороту фенільного фрагмента відносно площини молекули на  $90^\circ$  – такий же поворот індолінового фрагмента навколо осі Cспіро-C, не призводить до перетворення молекули мероціаніна в молекулу спіропірана, а лише знижує квантовий вихід фотоперетворення мероціаніна в спіропіран на 20%.

6. Досліджено взаємодію основного енергетичного стану з нижчими збудженими станами. Запропоновано механізм Сп-Мц перетворення через нижчі збуджені енергетичні рівні:  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ .

7. Показано, що перетворення молекули спіропірана в молекулу мероціаніна і зворотне перетворення під дією світла може служити перемикачем провідності комірки, виконаної на основі окремої молекули спіропірана.

## РОЗДІЛ 3

### ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ ЯК ЗОВНІШНЬОГО СТИМУЛА ДЛЯ ПЕРЕМИКАННЯ У СИСТЕМІ СПРОПІРАН-МЕРОЦАНИН

Даний розділ присвячено вивченню перемикання системи Сп-Мц за допомогою хімічної енергії, а саме завдяки протонуванню. Можливість здійснення контролю над ізомеризацією спіропірана без впливу випромінювання може розширити спектр застосування Сп. Фактично це може бути досягнуто шляхом протонування молекули спіропірана в кислотних середовищах [191, 192]. Це середовище ініціює приєднання протону, який, в свою чергу, змінює структуру та властивості Сп. Така протонована структура може бути використана при конструюванні деяких молекулярних пристроїв, наприклад, в якості компонентів для переносу протона у фотоелектричних комірках [160, 161]. Але для того, щоб насправді представляти практичний інтерес, необхідно мати можливість контролювати швидкість і вихід реакції ізомеризації. Враховуючи той факт, що випромінювання не буде задіяно, для отримання швидкого відгуку потрібно зробити процес ізомеризації швидким. Це може бути досягнуто шляхом зменшення енергетичного бар'єра на шляху реакції. Щоб з'ясувати, як це можна досягти без довгих і затратних методів проб і помилок, необхідно детально вивчити механізм реакції і проаналізувати фактори (зовнішні, такі як середовище або внутрішні, такі як замісники, що змінюють структуру реагенту), які впливають на реакцію.

У даному розділі представлено детальне обчислювальне дослідження реакції термічної ізомеризації протонованого Сп, використовуючи обчислення за допомогою теорії функціоналу щільності (DFT). Також було проведено аналіз для визначення активних центрів для протонування, використовуючи термодинамічні параметри та функції Фукуї. Наші результати підтверджують попередню гіпотезу про переважне протонування Сп на індоліновому N, а Мц –

на пірановому О. Внаслідок цього, було вивчено механізм перенесення протона від N до О в спіропірані. Результати наших досліджень показують, що присутність молекули воду робить цей процес кінетично доступним.

### 3.1 Визначення бажаних центрів протонування в молекулах Спіропірана та Мероціаніна. Термодинамічний критерій [39, 43, 44]

Для визначення центрів електрофільної чи нуклеофільної атаки системи як індикатор прийнято використовувати електростатичний потенціал. У рамках поставленої задачі електрофільними центрами будуть місця, де переважно буде атакувати протон.

На рис. 3.1 представлено поверхню ізоцільності (0,005), де електростатичний потенціал відображається кольорами: червоний колір відповідає електрофільним областям, синій – нуклеофільним. Результати показують, 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.

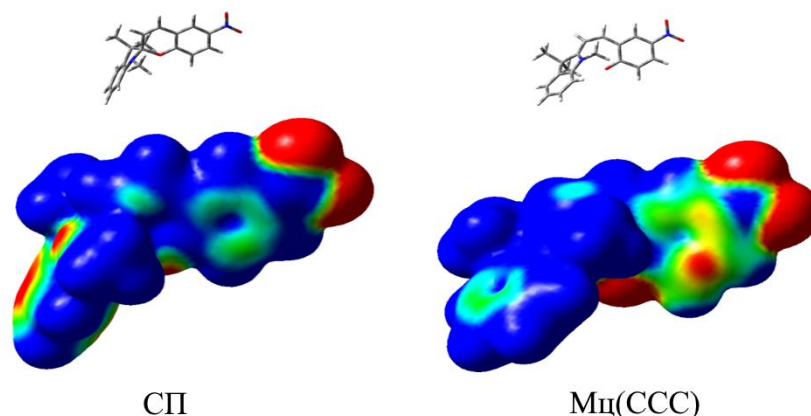


Рис. 3.1. Електростатичний потенціал Сп та Мц-ССС

Електростатичний потенціал доцільно використовувати як початковий аналіз, для кількісної оцінки переважних центрів протонування будуть

використані два критерії: термодинамічний та аналіз локальної реактивності за допомогою функцій Фукуї.

Одним із способів визначення центру протонування є припущення, що він буде контролюватися термодинамічно. Згідно з цим підходом, для визначення найбільш стабільної протонованої форми, необхідно порівняти вільні енергії всіх можливих протонованих видів. Тим не менш, можна очікувати, що ентропійний фактор буде подібним для порівнюваних видів (з одного боку протонований Сп, з іншого – протонований Мц), тому порівняння енергій буде аналогічно давати однакову якісну інформацію.

У даному розділі розглядається п'ять можливих місць для протонування в Сп та Мц, а саме: N (11), N (37), O<sub>спіро</sub> (30), O (41) і O (42) (див. схему 3.2). Звідси отримаємо відповідні протоновані форми Сп/Мц-N<sub>(11)</sub>H<sup>+</sup>, Сп/Мц -N<sub>(37)</sub>H<sup>+</sup>, Сп/Мц -O<sub>(30)</sub>H<sup>+</sup>, Сп/Мц -O<sub>(41)</sub>H<sup>+</sup> та Сп/Мц -O<sub>(42)</sub>H<sup>+</sup>. Що стосується протонованих видів Сп, то для Сп-N<sub>(37)</sub>H<sup>+</sup> не було встановлено мінімуму, а оптимізація Сп-O<sub>(30)</sub>H<sup>+</sup> привела до розриву зв'язку C<sub>спіро</sub>-O. Це пов'язано з тим, що розташування протона поблизу піранового O істотно знижує електронну щільність на зв'язку C<sub>спіро</sub>-O, що згодом призводить до розщеплення цього зв'язку і утворення протонованого мероціаніну. З іншого боку, протонування на N в індоліновому фрагменті збільшує електронну щільність на зв'язку C<sub>спіро</sub>-O. Це призводить до того, що Сп-N<sub>(11)</sub>H<sup>+</sup> стає найбільш стабільною протонованою формою Сп. Більш нестабільними, але майже еквівалентними є форми Сп-O<sub>(41)</sub>H<sup>+</sup> та Сп-O<sub>(42)</sub>H<sup>+</sup> (відносні енергії представлені на рис. 3.2).

Що стосується протонованого Мц, розглядалися протоновані форми, які, як очікується, будуть сформовані відразу після розщеплення C<sub>спіро</sub>-O зв'язку, ССС конформація і найбільш стабільної конформації нейтрального Мц, ТТС ізомер. Мінімум, що відповідає протонуванню на N<sub>(37)</sub>, не був виявлений для ССС (тому можна припустити, що він не є стабільною формою), і він мав дуже високу відносну енергію для ТТТ. Всі інші центри протонування, які розглядалися, приводили до стабільних структур, відносні енергії яких представлені на Рис.4.1. Енергії різних протонованих форм отримані на рівні CAM-B3LYP / cc-pVDZ та



представлені відносно енергії Сп, протоненого на  $N_{(11)}$ . Енергія  $Sp-N_{(11)}H^+ = -1069.819$  Хартрі. Найбільш стійкі форми відповідають ізомерам МС-  $O_{(30)}H^+$ , але структури, отримані в результаті протонування ССС-Мц, показують значення двогранного кута  $\alpha$  проміжним то того, що буде відповідати цис- або транс-конформації, тому цей вид позначається як  $GCC-O_{(30)}H^+$  ( $G \equiv Gauge$ ). Як і у випадку молекули Сп, структури, протоненані на  $O_{(41)}$  та  $O_{(42)}$  мають подібні енергії, але вони є стабільніші, ніж у випадку Сп.

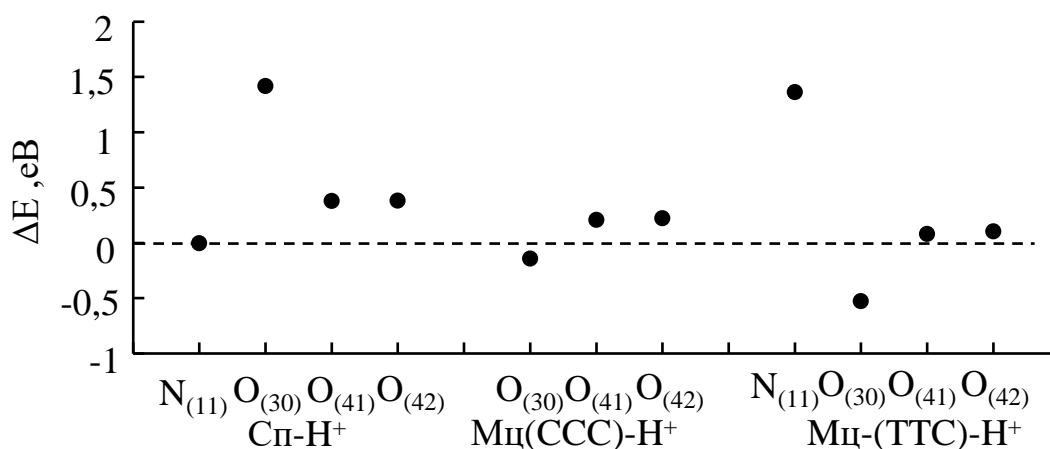


Рис. 3.2. Відносні енергії різних протоненованих форм

Ці результати дозволяють припустити, що в Сп протонування відбувається на  $N_{(11)}$ . Через те, що  $MCC(GCC)-O_{(30)}H^+$  більш стабільний, ніж  $Sp-N_{(11)}H^+$ , тому розщеплення зв'язку  $C_{спіро}-O$  є термодинамічно сприятливим процесом. Кінцева еволюція Мц приводить до утворення  $MCC(TTC)-O_{(30)}H^+$  протоненованого продукту.

### 3.1.1 Визначення локальної реактивності за функцією Фукуї [39, 48]

Визначення центру протонування є важливою фізико-хімічною складовою в дослідженні і розумінні механізмів реакції за участю протоненованих молекул. Стійкість молекули істотно залежить від вибору кращого місця протонування. Також поляризаційна сила протона викликає зміни в молекулярній структурі та її енергетиці. Як показано в роботі [193], місце протонування істотно впливає на

довжину і міцність молекулярних зв'язків. Передбачається, що зміни в енергетиці і в молекулярній структурі будуть у максимумі у газовій фазі.

Реакція протонування протікає по донорно-акцепторному механізму, де один з реагентів є нуклеофілом, а інший - електрофілом. Нуклеофіл забезпечує самотньою парою електронів для утворення нового зв'язку. Електрофіл - це частинка, яка позитивно заряджена і має дефіцит електронів. Простим прикладом електрофіла є протон  $H^+$ . У нашому випадку спіропіран повинен поводити себе як нуклеофіл. Коли протон наближається до молекули, його притягує електронна хмара молекули. В результаті електрофільної атаки електронна щільність нуклеофільної молекули перерозподіляється.

Якщо молекула має більше одного потенційного місця для протонування, то під час приєднання протону, він не знайде всіх можливих місць для протонування. Протонування на різних атомах не є рівновірогідним. Протон обирає найбільш вигідний центр для протонування.

Одним із шляхів визначення центру протонування є термодинамічний підхід. Згідно з цим підходом, ентальпія істотно змінюється, коли протон приєднується до кращого місця, а якщо протон приєднується до небажаного місця, зміни ентальпії будуть меншими. В рамках цього підходу на першому етапі необхідно розрахувати енергію непротонованої молекули. Потім необхідно отримати протоновані форми шляхом приєднання протону до ймовірних центрів протонування. Останнім кроком є обчислення енергії всіх протонованих структур. Переважне місце протонування можна передбачити, порівнюючи енергії всіх протонованих структур. Бажане місце протонування можна передбачити також з різниці електронної густини між нейтральною і зарядженою молекулами і в термінах концептуальних дескрипторів, таких як конденсована функція Фукуї, локальна електрофільність і локальна м'якість, які можуть бути зручно описані у рамках Теорії функціоналу щільності.

Теорія функціоналу щільності (DFT) є основою для опису реактивності атомів і молекул [194]. Згідно з цією теорією, всі властивості системи визначаються просторовим розподілом електронної щільності. У рамках DFT

функція Фукуї, локальна електрофільність і локальна м'якість широко використовуються для дослідження селективності фрагменту та локальної реактивності молекули.

Функція Фукуї є локальним дескриптором, який вказує на області хімічної системи, де електронна щільність буде змінюватися переважно при зміні кількості електронів у молекулярній структурі. У свою чергу, локальна м'якість та коефіцієнт локальної фільності підкреслюють силу функції Фукуї. Слід зазначити, що локальні дескриптори отримуються з глобальних дескрипторів.

Дескриптори реакційної здатності, які в рамках DFT є електронним хімічним потенціалом ( $\mu$ ), глобальною «м'якістю» ( $S$ ) та коефіцієнтом глобальної електрофільності ( $\omega$ ) використовуються для визначення глобальної реактивності молекули [195]. Згадані вище показники характеризують реактивність молекули в цілому.

Електрофільність ( $\omega$ ) як коефіцієнт глобальної реактивності визначає стабілізацію енергії, коли молекулярна система отримує додатковий електронний заряд із зовнішнього середовища [196].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}, \quad (3.1)$$

$$\text{де } \mu = -(I + A)/2, \quad (3.2)$$

$$\text{та } \eta = I - A. \quad (3.3)$$

є електронним хімічним потенціалом та хімічною твердістю.

У виразах (3.2) – (3.3)  $I$  – вертикальна енергія іонізації,  $A$  – електронна спорідненість.

$$A = E(N) - E(N + 1), \quad (3.4)$$

де  $E(N)$  і  $E(N + 1)$  є загальними енергіями в основному стані в нейтральній  $N$  і однозарядній  $N + 1$  конфігураціях. Подібно до електронної спорідненості, потенціал іонізації буде розрахований як:

$$I = E(N - 1) - E(N). \quad (3.5)$$

Електрофільність  $\omega$  дає можливість кількісно визначити глобальну електрофільну / нуклеофільну природу молекули. Цей показник описує схильність молекули отримувати електрони. Таким чином, хороший нуклеофіл буде характеризуватися низькими значеннями  $\omega$ , тоді як хороший електрофіл буде описуватися високими значеннями  $\omega$  [195].

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

$$S = 1/\eta. \quad (3.6)$$

За допомогою методу фронтальних (граничних) орбіталей можна визначити відносну реакційну здатність сполуки по відношенню до енергії граничних молекулярних орбіталей: верхньої зайнятої (ВЗМО) нуклеофіла або нижньої вакантної (НВМО) електрофіла. Центрами електрофільної атаки будуть атоми, з максимальною щільністю електронів на ВЗМО, для нуклеофільної атаки - з максимальною щільністю електронів на НВМО. Переважні місця для атаки визначаються показником реактивності - граничною електронною щільністю  $f$  ( $r$ ) на атомі  $r$ .

$$f_r = 2 \sum_{\mu \in r} \sum_{v \in r} c_{i\mu}^* c_{iv} \int \chi_{\mu}^* \chi_v dV, \quad (3.7)$$

де  $c_{i\mu}$ ,  $c_{iv}$  – коефіцієнти розкладання  $i$ -ї ВЗМО (НВМО) через АО  $\chi_{\mu}$ ,  $\chi_v$  атому  $r$ .

Усі сполуки можна розділити на 2 класи. Регіоселективність є явищем, при якому один шлях утворення чи розриву зв'язків має перевагу над іншими можливими шляхами. У першому класі взаємодії визначаються зарядами на атомах  $q_i$ , у другому класі - граничною електронною щільністю  $f$  ( $r$ ).

Функцію Фукуї,  $f(r)$ , визначають за наступною формулою:

$$f(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}, \quad (3.8)$$

де  $\rho(r)$  - електронна щільність,  $N$  - кількість електронів і  $v$  - зовнішній потенціал (потенціал тяжіння ядро-електрон плюс будь-який інший потенціал, який застосовується до системи).

Функція Фукуї (3.8) характеризує реакцію електронної щільності на зміну кількості електронів з постійним зовнішнім потенціалом (розташування ядер). Похідну (3.8) можна пов'язати з різними показниками реактивності через відсутність її безперервності (оскільки для систем з кінцевим числом атомів або молекул похідні (3.8) по числу частинок справа і зліва нерівні). Таким чином, для нуклеофільної атаки ми маємо:

$$f(r)^+ = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^+, \quad (3.9)$$

і для електрофільної атаки:

$$f(r)^- = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}^-. \quad (3.10)$$

Розрахунок похідних (3.9) - (3.10) досить складний, тому було запропоновано використовувати схему скінченних різниць для визначення  $f(r)$ . Таким чином, функції Фукуї є функціями, які визначають локальні зміни електронної густини  $\rho(r)$  із збільшенням або зменшенням кількості електронів у системі.

$$f^+(r) \cong \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r), \quad (3.11)$$

$$f^-(r) \cong \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r), \quad (3.12)$$

$$f^0(r) \cong [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)]/2, \quad (3.13)$$

де  $\rho_k(r)$  ( $K=N-1, N$  и  $N+1$ ) – щільність електронів на  $r$  в  $K$ -електронній системі. Важливо пам'ятати, що інтеграл функції Фукуї по всьому об'єму молекули дорівнює одиниці:

$$\int f(r) dr = 1. \quad (3.14)$$

Отже, функція Фукуї є дескриптором локальної реактивності молекули, що визначає області, де молекули змінюють свої щільності відповідно до зміни кількості електронів. Чим більше значення функції Фукуї, тим більшою є реактивність даної області молекули.

Точність і адекватність значень цих конденсованих функцій Фукуї залежать від схеми, яку використовують для аналізу заселеності атомних орбіталей [197, 198]. Протягом довгого часу, схема аналізу заселеностей атомних орбіталей Малікена була найпоширенішою, враховуючи те, що вона є однією з найпростіших. Втім, недоліком цієї схеми є висока чутливість до базисних наборів [199]. Це стало причиною того, що на сьогоднішній день схема аналізу натуральних орбіталей (NBO) вважається кращою для визначення атомних зарядів та заселеностей. Заряди, отримані за схемою NBO, широко використовуються в розрахунках конденсованих функцій Фукуї, які добре узгоджуються з експериментальними результатами [200, 201].

Проінтегрувавши  $f(r)$  у виразах (3.11) - (3.13) по всіх орбіталях  $i$ -го атома і отримаємо величини, які позначають як конденсовані функції Фукуї  $f_k$ , де  $k$  позначає атом молекули. Інтегрування щільності по атомним орбіталям дає електронну заселеність  $P_k$  атомів у молекулі.

$$P_k(r, N) = \int \rho_k(r, N) dr. \quad (3.15)$$

Таким чином, були отримані прості вирази для визначення конденсованих функцій Фукуї [202]:

для нуклеофільної атаки:

$$f_k^+ = P_k(N + 1) - P_k(N), \quad (3.16)$$

для електрофільної атаки:

$$f_k^- = P_k(N) - P_k(N - 1), \quad (3.17)$$

для радикальної атаки:

$$f_k^0 = [P_k(N + 1) - P_k(N - 1)]/2. \quad (3.18)$$

Оскільки атомний заряд визначається як  $q_k = Z_k - P_k$ , де  $Z$  - заряд атомного ядра, конденсована функція Фукуї може бути виражена як різниця атомних зарядів у двох станах:

для нуклеофільної атаки:

$$f_k^+ = q_k(r, N) - q_k(r, N + 1), \quad (3.19)$$

для електрофільної атаки:

$$f_k^- = q_k(r, N - 1) - q_k(r, N), \quad (3.20)$$

для радикальної атаки:

$$f_k^0 = [q_k(r, N - 1) - q_k(r, N + 1)]/2. \quad (3.21)$$

У виразах (3.19) – (3.21)  $q_k(r, N)$  – заряд на атомі  $k$  в молекулі з  $N$  електронами.

У даному розділі, конденсовані функції Фукуї, які були розраховані на основі зарядів NBO будуть використані для прогнозування найбільш ймовірних ділянок для протонування в молекулах Сп та Мц.

Існує ще один локальний дескриптор на основі DFT, названий локальною м'якістю [203]. Локальна м'якість може бути отримана за допомогою функції Фукуї з наступного співвідношення:

$$s(r) = f(r)S, \quad (3.22)$$

де  $S$  - глобальна м'якість молекули.

Через те, що існує три типи конденсованої функції Фукуї, виділяють три типи локальної м'якості:

$$s^\alpha(r) = f^\alpha(r)S, \quad (3.23)$$

де  $\alpha = +, -$  та  $0$ .

Пов'язана з атомом локальна м'якість буде визначатися як:

$$s_k^\alpha = f_k^\alpha S. \quad (3.24)$$

Показник локальної фільності буде визначатися як:

$$\omega(r) = \omega f(r). \quad (3.25)$$

Аналогічно з локальною м'якістю, локальна фільність, конденсована на атомі буде визначатися як:

$$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha, \quad (3.26)$$

де  $\alpha = +, -$  та  $0$ . Індекс локальної фільності надає інформацію про функцію Фукуї та додаткову інформацію про глобальну електрофільність. Але зворотнє не буде вірним, тому що функція Фукуї не містить інформації про глобальний показник електрофільності.

Враховуючи той факт, що функції Фукуї вказують на області, в яких електронна щільність буде змінюватися (рівняння 3.12), вони можуть бути використані для визначення переважних центрів для електрофільної атаки. Таким чином, функції Фукуї можуть допомогти визначити найбільш ймовірні місця протонування в Сп та Мц. З цієї причини були розраховані різниці електронної густини між нейтральними і катіонними формами Сп, Мц (GCC) і Мц (TTC). Електронна густина на рис. 3.3 показана в двох кольорах: зеленому та блакитному. Зелена область показує місця, де відбувається зменшення електронної густини, відповідно блакитна – область, в якій відбувається збільшення електронної густини. Ізоповхні відповідають значенню різниці електронної густини в  $|0,007|$ . З результатів, представлених на рис. 3.3 можна зробити висновок, що в молекулі Сп атом  $N_{(11)}$  є найбільш активною ділянкою для електрофільної атаки, в той час, як в Мц (GCC) і в Мц (TTC) є кілька можливих ділянок, здатних прийняти протон, а саме:  $N_{(11)}$  та  $O_{(30)}$ . Рис. 3.3. дозволяє отримати тільки якісну інформацію про активні центри Сп та Мц.



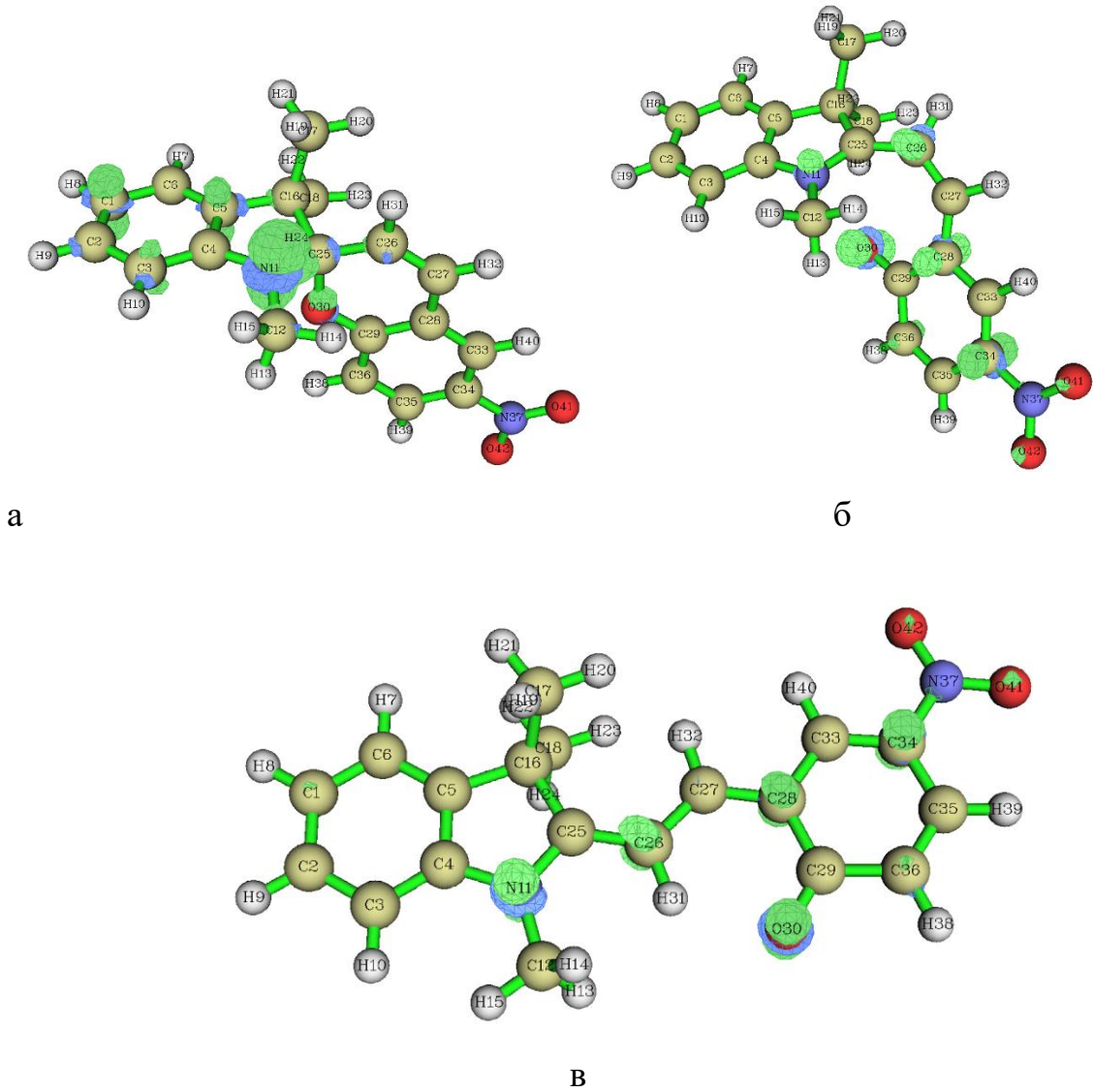


Рис. 3.3. Функція Фукуї  $f(r)$  для спіропірана (а), мероціаніна (GCC) (б) і мероціаніна (TTC) (в)

Оскільки при взаємодії з протоном Сп повинен проявляти себе як нуклеофіл, то важливим питанням є передбачення електрофільності молекули. Для оцінки реакційної здатності та стабільності молекули Сп в цілому, необхідно визначити квантовомеханічні індекси глобальної реактивності, які можуть бути отримані з DFT розрахунків. Ці індекси дозволяють адекватно описати динаміку електродонорної здатності молекули [195]. Для розрахунку глобальних показників реактивності необхідно обчислити електронні енергії молекули Сп у різних зарядових станах. У таблиці 3.1 представлені енергії нейтрального Сп, його катіонної та аніонної форм. Значення енергій були розраховані на рівні CAMB3LYP/cc-pVDZ.

Таблиця 3.1

### Електронні енергії молекули Сп у різних зарядових станах, Хартрі

Фаза	Заряд 0, (мультиплетність 1)	Заряд +1, (мультиплетність 2)	Заряд -1, (мультиплетність 2)
Газова	-1069,459	-1069,200	-1069,481

На основі енергій, представлених у таблиці 3.1 та з використанням рівнянь (3.1) - (3.6), були розраховані глобальні показники, а саме: глобальна м'якість (S), глобальна твердість ( $\eta$ ), хімічний потенціал ( $\mu$ ) і індекс глобальної електрофільності ( $\omega$ ). Значення цих показників представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

### Глобальні показники реакційної здатності молекули Сп

	I, eV	A, eV	$\eta$ , eV	$\mu$ , eV	$\omega$ , eV	S, eV
Газова фаза	7,04	0,57	6,47	-3,81	1,1	0,15

Значення глобальної електрофільності  $\omega$  дозволяють класифікувати молекулярні структури за наступною шкалою [204]: з'єднання з  $\omega > 1,2$  eV відносяться до сильних електрофілів, а з'єднання з  $\omega < 1,2$  eV відносяться до слабких електрофілів (нуклеофілів).

Результати аналізу розрахованих індексів реакційної здатності  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\omega$  свідчать про те, що молекула Сп має виражений нуклеофільний характер.

Враховуючи те, що функції Фукуї та глобальні індекси реактивності не є кількісним критерієм визначення ймовірності того, що різні ділянки (атоми) молекули зазнають електрофільної атаки, тому з рівняння (3.20) були отримані конденсовані функції Фукуї  $f_k^-$ . Конденсовані функції Фукуї розраховувались на основі NBO аналізу для найбільш релевантних ділянок  $k$  (таблиця 4.3). Значення зарядів були отримані після геометричної оптимізації відповідних структур на САМ-В3LYP/6-31G(d,p) рівні.

Таблиця 3.3

**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

Результати, які наведені у таблиці 3.3 пропонують кількісний критерій для якісних результатів, представлених на рис. 3.3: чим більше значення конденсованої функції Фукуї, тим більша реакційна здатність даної області молекули. Таким чином, переважними центрами протонування будуть ті атоми, які є негативно зарядженими і які мають максимальне значення  $f_k^-$ .

В молекулі Сп тільки атом  $N_{(11)}$  має велике значення конденсованої на атомі функції Фукуї  $f_k^-$ , в той час, як у 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),  $O_{(30)}$  показує помітно більше значення.

Ці результати підтверджують висновки, отримані з термодинамічного критерію попереднього підрозділу: у той час як протонування в Сп має місце на  $N_{(11)}$ , найбільш привілейованим центром протонування ізомерів МС є  $O_{(30)}$ .

З рівнянь (3.24), (3.26) можна побачити, що локальна електрофільність, конденсована функція Фукуї та локальна м'якість лінійно пов'язані, тому якщо порівнювати різні області однієї молекули, вони дадуть однакову відносну інформацію. Ця схожість впливає з того, що ці три дескриптори пов'язані з відгуком електронної густини на зміну кількості частинок. Якщо порівнювати реакційну здатність різних молекул, функція Фукуї не є вдалим вибором, тому що її інтегрування дає одиницю і у багатьох випадках вона поширюється на всі фрагменти молекули, даючи дуже різні значення для молекули різного розміру, але з подібною поведінкою. Тому для порівняння декількох молекул більш придатними будуть локальна м'якість та локальна електрофільність, в той час як для аналізу окремої молекули можуть використовуватись будь-які з трьох дескрипторів реакційної здатності.

В рамках дослідження Сп  $\rightarrow$  Мц перемикання без впливу випромінювання досліджується лише одна форма молекули, отже, локальні дескриптори м'якості та електрофільності будуть лише підсилювати результати, отримані з конденсованої функції Фукуї.

Таблиця 3.4

**Значення локальної м'якості ( $s^-$ ) та індекс локальної фільності ( $\omega^-$ ) для електрофільної атаки в спіропірані**

Атом	$s^-$	$\omega^-$
$N_{(11)}$	0,033	0,244
$O_{(30)}$	0,001	0,003
$N_{(37)}$	-0,001	-0,006
$O_{(41)}$	0,003	0,023
$O_{(42)}$	0,003	0,025

Показники локальної м'якості та локальної фільності представлені в таблиці 3.4 і були отримані з показників глобальної м'якості та глобальної фільності, які наведені у таблиці 3.2. Індeksi локальної м'якості та локальної фільності були розраховані для молекули Сп на САМ-В3LYP/6-31G(d,p) рівні.

На основі отриманих значень локальної м'якості та індексу локальної електрофільності для потенційних реакційних центрів, можна зробити аналогічний висновок, який зроблений вище. Таким чином, локальні DFT показники обґрунтовують протонування в молекулі Сп на атомі N<sub>(11)</sub>. Цей висновок узгоджується з функцією Фукуї (рис. 3.3а).

Підтвердити чи спростувати висновки щодо центру протонування в молекулі Сп, отриманих з термодинамічного критерія та індексів реакційної здатності можна за допомогою визначення вірогідності розташування протона.

Якщо група атомів знаходиться в термодинамічній рівновазі, то число атомів у кожному стані можна знайти за допомогою розподілу Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \frac{-(E_2 - E_1)}{kT}, \quad (3.27)$$

де  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж · К – стала Больцмана, T – температура, K.

Для нашого випадку покладемо  $T=25^\circ\text{C} \approx 298,15\text{K}$ .

Оскільки закритої форми молекули Сп, протонованої на атомі O<sub>(30)</sub> не існує, то за E<sub>1</sub> потрібно взяти енергію, що відповідає GССОН<sup>+</sup>. E<sub>2</sub> – енергія Сп, протонованого на N<sub>(11)</sub>. E<sub>2</sub> = -1069,824 Хартрі. E<sub>1</sub> = -1069,819 Хартрі.

$$\Delta E = 0,23 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Отже, з рівняння (3.27), отримаємо наступне відношення вірогідностей приєднання протона до N<sub>(11)</sub> та O<sub>(30)</sub>:  $\frac{1}{\exp \left( \frac{0,141 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15} \right)} = \frac{1}{\exp (5,49)} \approx 0.004$ .

З отриманого результату видно, що лише у 4 випадках з 1000 буде відбуватися приєднання протона до атома N<sub>(11)</sub>. Імовірність приєднання протона до азоту або кисню відрізняється на 3 порядки на користь кисню.

Таким чином, з отриманих результатів дослідження активних центрів для протонування Сп можна зробити висновок, що в молекулі Сп протонування буде відбуватись на  $N_{(11)}$ , а в Мц найбільш вірогідним реакційним центром є  $O_{(30)}$ , що свідчить про процес переходу протона в процесі  $СпNH^+ \rightarrow МцОН^+$  ізомеризації.

### 3.2 Ізомеризаційний шлях $СпNH^+ \rightarrow МцОН^+$ перетворення [39, 42, 47]

Як було показано вище, протонування в молекулі Сп відбуватиметься на атомі  $N_{(11)}$  індолінового фрагменту, тоді як для молекули Мц всі показники вказують на те, що центром протонування буде атом  $O_{(30)}$ . Отже, шлях ізомеризації від протонованого Сп до протонованого Мц повинен починатися від  $Сп-N_{(11)}H^+$ , в якості вихідного реагенту і включати внутрішньомолекулярний процес переносу протону на кроці відкриття кільця.

Критичні точки, що відповідають ізомеризаційному шляху, подібного тому, що був визначений для нейтральної системи (у розділі 2), були знайдені і для протонованих видів. Вони зображені на потенціальній енергетичній поверхні на рис. 3.4. Енергії Сп, ізомерів Мц та проміжних станів були отримані на CAMB3LYP/сс-pVDZ рівні у газовій фазі. На рис. 3.4 енергії представлені відносно  $Сп-N_{(11)}H^+$ .

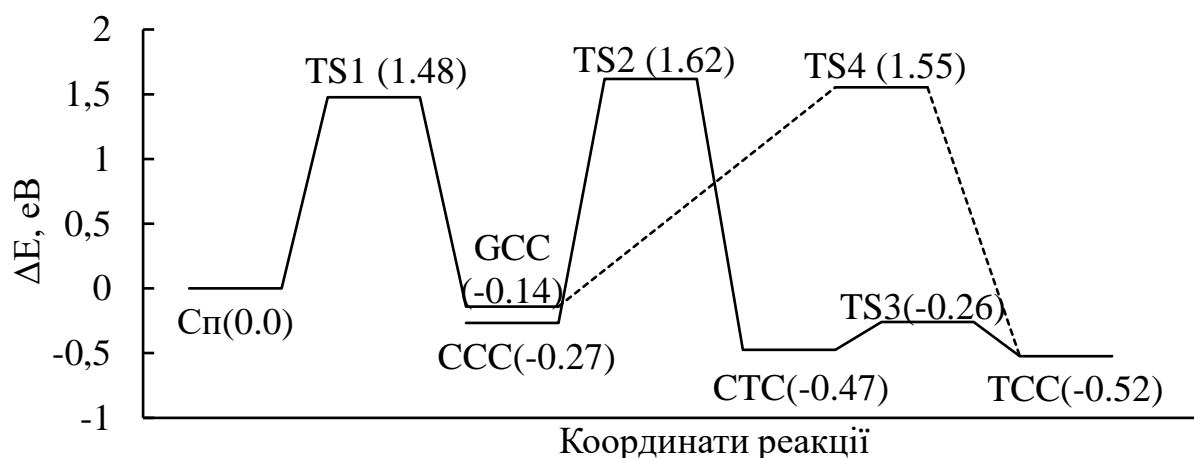


Рис. 3.4. Потенціальна енергетична поверхня для  $Сп-NH^+ - Мц-ОН^+$  ізомеризації.

З рис. 3.4 можна побачити, що форми  $M\text{C}H^+$  стабілізуються відносно  $SpH^+$ , що є протилежністю до енергетики нейтральної системи. Це вказує на те, що реакція відкриття кільця є термодинамічно сприятливою для протонowanego  $Sp$ .

Перший крок механізму відповідає узгодженій реакції розриву зв'язку та переносу протону. Незважаючи на те, що в структурі перехідного стану зв'язок  $C_{\text{спіро}}-O$  лише злегка подовжується (1,550 Å у порівнянні з 1,392 Å в реагенті  $Sp-H^+$ ), відстань між цими двома атомами зростає монотонно з розвитком системи, що призводить до мінімуму  $GCC-O_{(30)}H^+$ . Цей результат узгоджується з тим фактом, що, за нашими розрахунками,  $Sp$ , протонований на  $O_{(30)}$ , не існує. Всі спроби, які були зроблені для того, щоб знайти відповідний мінімум  $Sp-O_{(30)}H^+$  привели до відкритих видів. Це вказує на те, що після перенесення протона процес відкриття кільця є безбар'єрним. Мінімум  $CCC-O_{(30)}H^+$  може бути отриманий з мінімуму  $GCC-O_{(30)}H^+$  шляхом подолання дуже низького енергетичного бар'єру. З цих двох мінімумів виявлено кілька шляхів ізомеризації до найбільш стабільного виду  $TTC-O_{(30)}H^+$ . Найбільш значущі маршрути представлені на Рис.4.3. Один з них відповідає прямій ізомеризації від  $GCCOH^+$  до  $TTCOH^+$ , тоді як інший- енергетично найнижчий шлях ізомеризації, який відбувається поступово від мінімуму  $CCCOH^+$  через форму  $STCOH^+$  до кінцевого продукту  $TTCOH^+$ .

Згідно з цими результатами, можна зробити висновок, що в цілому реакція є екзотермічною на 0,52 еВ, що є протилежністю до випадку непротонowanej системи, де реакція була ендотермічною на 0,59 еВ. У цьому випадку реакція протікає в два або три етапи, в залежності від шляху ізомеризації. Двоступеневий ізомеризаційний шлях показує дещо нижчі значення бар'єрів, але різниця в енергіях незначна (1,61 еВ порівняно з 1,55 еВ). Що стосується кроку, що визначає швидкість реакції, отримані результати узгоджуються з експериментальними результатами, представленими у роботі [162]. Експериментальні результати вказують на те, що відкриття кільця не є кроком, що визначає швидкість реакції. Відповідним кроком, що визначає швидкість

реакції, є наступна ізомеризація між конформерами  $\text{MцH}^+$  (хоча в цій роботі етап переносу протона не був врахований взагалі). Тим не менш, різниця між бар'єрами цих кроків вважається незначною (1,48 еВ порівняно з 1,55 еВ).

З отриманих результатів видно, що протонування молекули Сп приводить до зміщення рівноваги в системі в сторону Мц. Здатність ініціювати пряму  $\text{Сп} \rightarrow \text{Мц}$  ізомеризацію та зворотний процес шляхом випромінювання є важливою властивістю, отже, необхідно з'ясувати, чи вплинула стабілізація Мц відносно Сп на потенційні фотохромні властивості протонованої системи. Це можна встановити, порівнюючи граничні орбіталі нейтральної та протонованої систем. На рис. 3.5 представлені граничні орбіталі Сп, Мц,  $\text{СпH}^+$  та  $\text{МцH}^+$ .

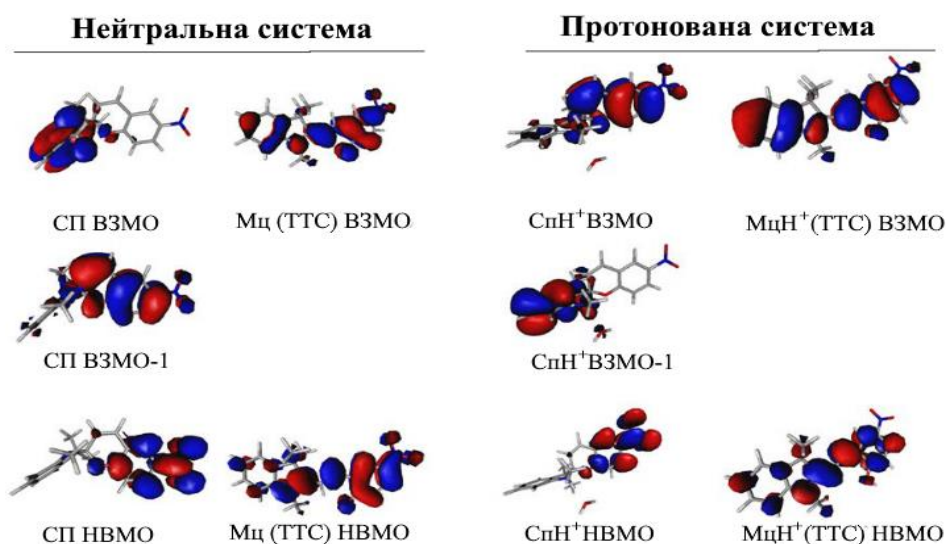


Рис. 3.5. Граничні орбіталі для нейтральних та протонованих видів.

Як видно з рис. 3.5, у протонованій системі, як і в нейтральній, граничні орбіталі  $\text{СпH}^+$  розташовані лише в одній з двох частин молекули, враховуючи, що ортогональність між кільцями перешкоджає з'єднанню двох  $\pi$ -електронних систем. Цікавим є результат, що ВЗМО та ВЗМО-1 перемикаються в Сп та  $\text{СпH}^+$ . В Сп граничні орбіталі ВЗМО розташовані в індоліновій частині, а орбіталі ВЗМО-1 – в фенільній частині молекули. В  $\text{СпH}^+$  спостерігається протилежна ситуація: орбіталі ВЗМО розташовані в фенільному фрагменті, а орбіталі ВЗМО-1 – в індоліновому. У той же час, НВМО подібні у нейтральній і



протонованій системі. Незважаючи на різне розташування ВЗМО, поглинання цих сполук буде спостерігатись в ультрафіолетовому діапазоні, роблячи їх безбарвними. З іншого боку, у Мц та МцН<sup>+</sup> обидва фрагменти є компланарними, тому π-система розширюється на всю молекулу. ВЗМО та НВМО Мц та МцН<sup>+</sup> дуже схожі, що вказує на те, що протонне середовище не буде мати сильного впливу на реакцію ізомеризації Мц та на хроматичні властивості. Таким чином, будуть отримані сполуки, які поглинають у видимій області, а отже, будуть проявляти інтенсивне забарвлення.

Беручи до уваги схожість НВМО та еквівалентність ВЗМО у нейтральній та протонованій системах, можна передбачити, що хроматичні та фотохромні властивості протонованої системи будуть аналогічні нейтральній.

Модель, яка використовувалась у дослідженні протонованої системи відповідає ізольованій молекулі. Використана модель фактично відповідає системі в газовій фазі, яка може задовільно відтворювати тільки середовища неполярних розчинників. Для вдосконалення цієї моделі і можливості аналізу впливу полярного протонного розчинника необхідно враховувати ефекти розчинника. Для цього потрібно включити у розрахунки дане середовище.

### **3.3 СпNH<sup>+</sup> → МцОН<sup>+</sup> ізомеризаційний шлях у водному середовищі [39,49]**

З обчислювальної точки зору, вплив розчинника можна розглядати, використовуючи два різних підходи: представляючи деякі окремі молекули розчинника, або розглядаючи полярне суцільне середовище. У першому випадку модель може враховувати особливі електронні взаємодії між розчиненою речовиною та розчинником (подібно водневим зв'язкам), а у другому випадку враховуються тільки макроскопічні властивості розчинника. В залежності від пари розчинена речовина - розчинник та досліджуваних властивостей, один чи інший тип ефектів буде більш-менш значимим.

Загальновідомо, як протонмісткі розчинники, такі як вода, впливають на Сп-Мц рівновагу [205], тому при вивченні цієї системи слід враховувати

середовище розчинника. У роботі [206] розглянуто фотохімічну та термічну ізомеризацію спірооксазіну (Со) до Мц. Автори роботи показали, що полярні розчинники кількісно змінюють Со-Мц рівновагу, але якісна зміна відбувається внаслідок впливу водневих зв'язків, які встановлюються, коли середовище розчинника містить протоністкі молекули (як у сумішах ацетон/вода).

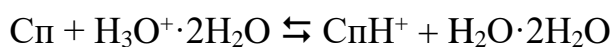
Очікується, що в рамках поставленої задачі, вплив особливих взаємодій між протоністкими розчинниками та протонованими формами буде важливим, головним чином на етапі переносу протона, оскільки, як буде показано нижче, ці взаємодії є частиною реакційного шляху  $\text{SpNH}^+ \rightarrow \text{MцOH}^+$  у водному середовищі. У попередніх дослідженнях [158] показано, що молекула води майже не впливає на перехідні стани реакції обертальної ізомеризації Мц. Таким чином, реакцію відкриття кільця протонованого Сп та ізомеризацію протонованого Мц потрібно досліджувати двома різними способами.

Для дослідження реакції відкриття кільця у систему було включено одну окрему молекулу води для того, щоб врахувати особливі взаємодії між протоністким розчинником та молекулою Сп. Після цього отриману нову систему було поміщено у безперервне поляризоване середовище за допомогою обчислювального підходу РСМ, реалізованого в програмі Gaussian 16. З іншого боку, при дослідженні ізомеризації протонованого Мц, вплив водного середовища розглядався лише як суцільне поляризоване середовище.

На основі експериментальних досліджень Сп-Мц ізомеризації в кислотних середовищах, у роботах [157] і [192] було зроблено припущення, що встановлення рівноваги між нейтральною і протонованою формами Сп відіграє важливу роль у реакції відкриття кільця, оскільки тільки нейтральні непротоновані форми можуть пройти реакцію ізомеризації до Мц. Отже, для того, щоб мати повне розуміння процесів, що протікають в протонованій системі  $\text{SpNH}^+ - \text{MцH}^+$  необхідним є розгляд реакції протонування Сп з метою перевірки ролі цього етапу в повній реакції.

Для того, щоб стабілізувати групу  $\text{H}_3\text{O}^+$ , коли  $\text{H}^+$  ще не приєднаний до Сп, необхідно включити у системи дві явні молекули води. Таким чином,

досліджуваний процес протонування молекули Сп може бути описаний наступною реакцією:



Повний шлях реакції  $\text{Сп} \rightarrow \text{МцH}^+$  у водному середовищі, що поєднує всі проміжні форми та перехідні стани, представлений на рис. 3.6. Енергії розраховані на рівні CAMB3LYP / cc-pVDZ та представлені відносно енергії нейтрального Сп.

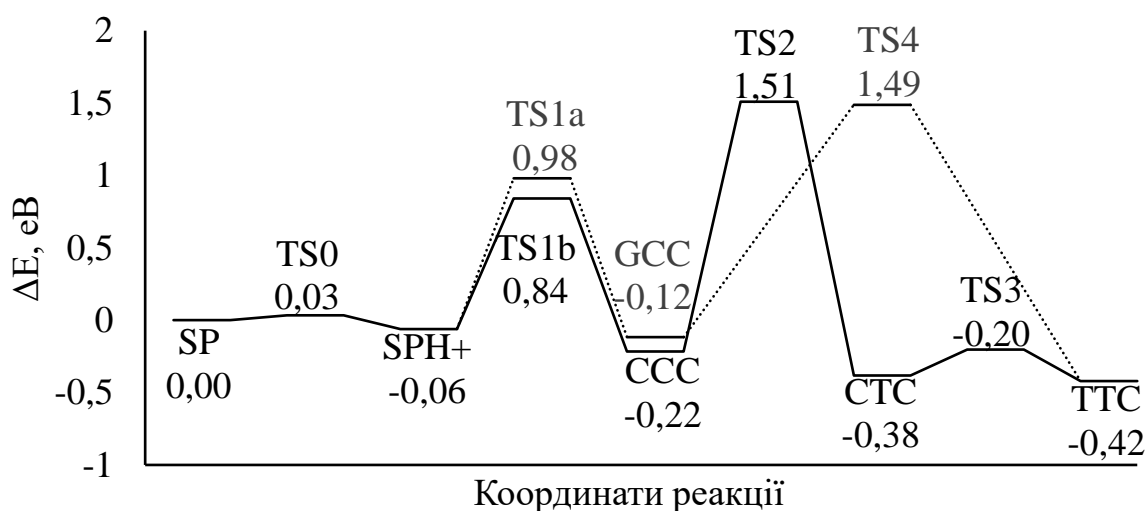


Рис. 3.6. Потенціальна поверхня для реакції протонування та ізомеризації Сп в кислотному водному середовищі.

Отримані результати для першої частини реакції: протонування нейтрального Сп, показали, що цей етап є екзотермічним на 0,06 еВ. Перехідний стан TS (на рис. 3.6 TS0) між нейтральним та протонованим Сп не вдалося повністю оптимізувати, але частково оптимізовані геометрії разом із скануваннями уздовж координат реакції дозволяють дати верхню межу для значення енергетичного бар'єру, що є надзвичайно низьким, 0,04 еВ. Ці результати узгоджуються з висновками дослідження, представленими в роботі [192], в якій іде мова про те, що рівновага між Сп та СпH<sup>+</sup> встановлюється надзвичайно швидко порівняно з рівновагою, що встановлюється між Сп та Мц.

Наступний етап реакції: узгоджене розкриття кільця та перенесення протону, виявився також екзотермічним. Як і у газовій фазі,  $\text{GCCON}^+$  є стабільнішим від  $\text{CпН}^+$  на 0,16 еВ. Для етапу перенесення протону знайдено два перехідні стани, які схематично показані на рис. 3.7. Перший, зображений на рис. 3.7а відповідає прямому переходу протону від  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Очікується, що такий перехід буде спостерігатися у водному розчині кислоти. Бар'єр для цієї реакції становить 1,04 еВ. Другий перехідний стан, показаний на рис. 3.7б відповідає водно-опосередкованому переносу протона, тобто відбувається заміна атома Н в молекулі води таким чином, що протон, приєднаний до  $\text{N}_{(11)}$  в  $\text{CпН}^+$ , не є тим самим протоном, що приєднаний до  $\text{O}_{(30)}$  в  $\text{МцН}^+$ . Бар'єр для цього опосередкованого переносу протона на 0,14 еВ нижче, ніж для прямого перенесення.

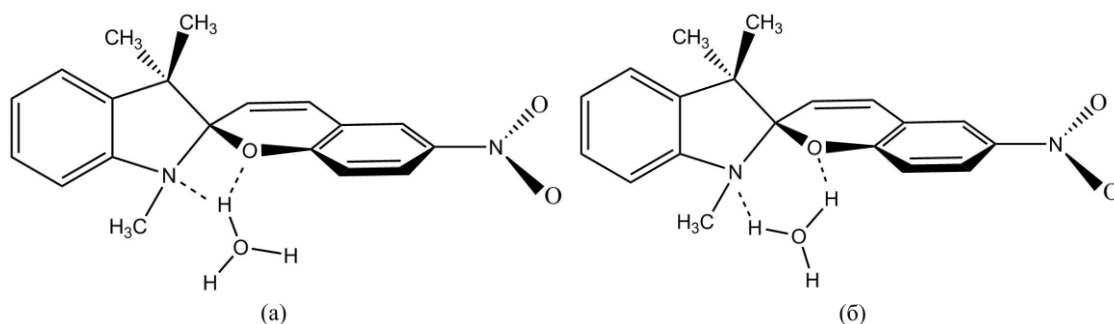


Рис. 3.7. Схематичне зображення геометрії перехідного стану при переносі протона з  $\text{N}_{(11)}$  до  $\text{O}_{(30)}$ : а - прямий перехід; б - перехід з використанням води

Тим не менш, даний етап реакції буде швидшим, ніж очікувалось, враховуючи, що тунельний ефект прискорить цю стадію реакції.

Подальша частина реакції ізомеризації протонізованого Мц у водному середовищі дуже схожа на ту, що описана для газової фази. Було знайдено як поступовий так і прямий шлях ізомеризації в розчині, що з'єднують  $\text{GCCON}^+$  і  $\text{ТТCON}^+$ . Бар'єри обох шляхів відрізняються один від одного на 0,02 еВ, тому обидва можуть вважатися ефективними. Весь шлях реакції, що поєднує всі різні фази, показаний на рис. 3.6. Незважаючи на присутність водного середовища, ізомери  $\text{МцН}^+$  залишаються більш стабільними, ніж  $\text{CпН}^+$ .

Можна виділити два основні аспекти, які впливають з отриманих результатів. По-перше, енергетичний бар'єр на етапі переносу протона, що опосередковується водою, є нижчим, ніж при безпосередній міграції протону, що показує роль протонних розчинників у цій реакції. Другий важливий момент полягає в тому, що енергетичний бар'єр реакції переносу протона з  $N_{(11)}$  на  $O_{(30)}$  є нижчим, ніж на етапі подальшої ізомеризації  $M\alpha N^+$ . Це узгоджується із висновками, зробленими з експериментальних досліджень [158]: перенесення протону не є етапом, що визначає швидкість протікання реакції  $SpN^+ \rightarrow M\alpha N^+$ . Етап, який визначає швидкість реакції, відповідає обертальним процесам між ізомерами  $M\alpha N^+$ .

### 3.4 Вплив зовнішнього електричного поля на пониження енергетичного бар'єру при переході протону [49]

Пониження енергетичного бар'єру при переході протону буде прискорювати реакцію  $SpNH^+ \rightarrow M\alpha OH^+$  ізомеризації.

Прикладення зовнішнього електричного поля (рис.3.8) по осях  $y$  та  $z$  не відіграє важливої ролі при зниженні енергетичного бар'єру та прискоренні реакції ізомеризації. Таким чином, зовнішнє електричне поле було прикладено у напрямку атому  $O$  піранового фрагмента вздовж осі  $x$ .

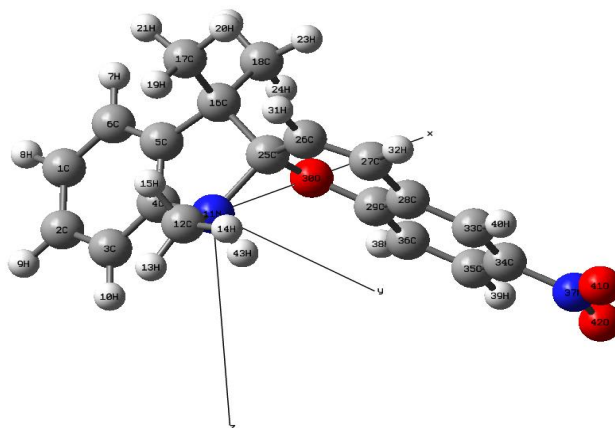


Рис. 3.8. Напрямок зовнішнього електричного поля, прикладеного до молекули  $Sp$

У даному пункті розглядається можливість пониження енергетичного бар'єру при перенесенні протона від  $N_{(11)}$  до  $O_{(30)}$  зовнішнім полем напруженістю приблизно 1 В/нм. З розрахованих часткових зарядів не вдалося встановити чіткого зв'язку між зміною розподілу зарядів і впливом електричного поля. На рис. 3.9 представлені енергетичні бар'єри без впливу зовнішнього електричного поля та в електричному полі різної напруженості. Енергії отримані методом DFT на рівні CAMB3LYP/cc-pvdz та представлені відносно енергії  $C_{11}NH^+$ .

З рис. 3.9 видно, що зовнішнє поле, застосоване в напрямку  $-x$ , може трохи зменшити енергетичний бар'єр. Крім того, зовнішнє поле знижувало енергію  $C_{11}NH^+$  і  $GCCOH^+$ . Таким чином, за допомогою зовнішнього електричного поля можна стабілізувати спіропіран, протонований на  $N_{(11)}$ , і ізомер мероціаніну, протонований на  $O_{(30)}$ . Застосування поля іншої полярності (в напрямі  $x$ ) навпаки збільшує висоту енергетичного бар'єру.

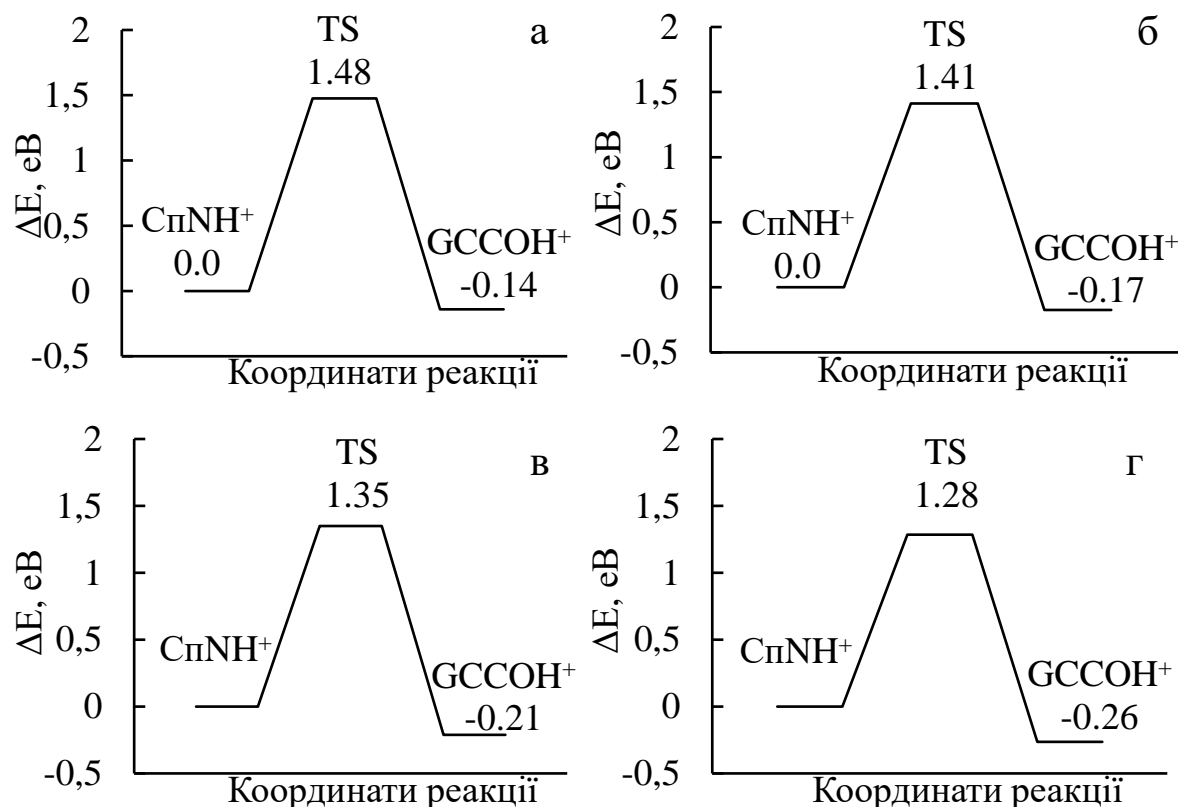


Рис. 3.9. Вплив зовнішнього електричного поля на пониження енергетичного бар'єру на першому етапі  $C_{11}NH^+ \rightarrow MCOH^+$  ізомеризації без поля (а), в полі -0,005 а.о. (б), в полі -0,0025 а.о. (в), в полі -0,0075 а.о. (г)

### Висновки до розділу 3

1. У даному розділі було досліджено механізми перетворення Сп у Мц у протоніваній формі. Результати показують, що в цілому реакція є екзотермічною на 0,52 еВ, що є протилежністю до випадку непротоніваної системи, де реакція була ендотермічною на 0,59 еВ. При цьому, енергетичний бар'єр збільшився лише на 4,5%.

2. Результати розрахунків конденсованої функції Фукуї показали, що пріоритетним місцем протонування у Сп є  $N_{(11)}$ , тоді як для Мц це буде  $O_{(30)}$ . Це узгоджується з результатами, отриманими з використанням термодинамічного підходу.

3. Показано, що реакція протонування Сп має енергетичний бар'єр 0,04 еВ, тому можна передбачити, що рівновага між Сп та  $SpH^+$  встановлюється швидко, що узгоджується з експериментальними даними [157, 192]. Було досліджено процес переносу протона від  $N_{(11)}$  до  $O_{(30)}$  у присутності молекули води і показано, що бар'єр для опосередкованого переносу протона на 13,4% нижче, ніж для прямого перенесення.

4. Встановлено, що із лінійним збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля від 0 до 0,0075 а.о. спостерігається лінійне зменшення величини енергетичного бар'єру переходу протона на 13%. Це свідчить про те, що зовнішнє електричне поле, прикладене у певному напрямку, може пришвидшити  $SpNH^+$ - $McOH^+$  перетворення.

5. У випадку  $McH^+$  обертальні процеси визначають швидкість реакції. Внаслідок швидкої дисперсії енергії до розчинника, ізомеризаційні етапи з високими бар'єрами будуть повільними, тому для протоніваних форм Мц, форма  $ССС-McH^+$  буде мати значно довший термін «життя». Це не розповсюджується на ГТС, який швидко ізомеризується до  $ТТТ-McH^+$  через низький бар'єр цього етапу.

## РОЗДІЛ 4

### МЕХАНІЗМ ФУНКЦІОНУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕМИКАЧА НА ОСНОВІ СИСТЕМИ СПРОПРАН-МЕРОЦІАН У РІЗНИХ ЗАРЯДОВИХ СТАНАХ.

У даному розділі розглядається можливість використання системи Сп-Мц як молекулярного перемикача. Окрім вивчення фізичних процесів, що відбуваються при Сп-Мц перетвореннях, важливим є питання стабілізації системи. У пошуках умов, що можуть істотно вплинути на стабільність системи та на реакційний шлях, у цьому розділі система вивчалась у різних зарядових станах, зокрема вивчалися потенціальні енергетичні поверхні у різних зарядових станах, що дало змогу порівняти, як змінюється канал переходу при Сп-Мц трансформації. Було виявлено, що внесення електрону чи дірки в систему стабілізує Мц, на відміну від нейтральної системи, де стабільніший Сп.

Оскільки перемикач є ключовим елементом в (нано) електроніці, то можливість управляти провідністю окремої молекули за допомогою зовнішніх впливів є першорядним завданням. Електрична характеристика структури електрод-молекула-електрод визначається структурою і енергією двох компонентів і їх взаємодією, а також здатністю молекули переносити заряди. Для цього Сп розглядався з різними замісниками в різних положеннях, а також розглядалися різні матеріали електродів. Це було зроблено для досягнення значного контролю над поверхнею електрода, а також для вибору найкращої комбінації електрода з функціональною групою молекули, щоб гарантувати хімічний зв'язок між електродом і молекулою.

Таким чином, для створення молекулярного перемикача, в першу чергу, необхідно мати фундаментальне розуміння поведінки окремої молекули у відповідь на зовнішні впливи. У даному розділі розглядаються фізичні і хімічні процеси, які відбуваються при перетвореннях в системі Сп-Мц.



З метою розробки рекомендацій до створення молекулярного перемикача, вивчалась можливість взаємоперетворення в цих молекулах, поміщених в зовнішнє електричне поле, в різних зарядових станах.

#### 4.1 Вплив зарядових станів на функціонування молекулярного перемикача без дії зовнішнього електричного поля [46, 50]

Експериментальні дослідження електрохімічного окислення та відновлення сполук нітро-Сп в різних середовищах показали, що в молекулі Сп окислення відбувається в індоліновому фрагменті, а відновлення – на групі NO<sub>2</sub> в бензопірановому фрагменті [207, 208]. При відсутності NO<sub>2</sub> групи, Сп не проявляє електроактивності [209].

Для того, щоб перевірити, з якої сторони молекули до неї увійде електрон, були просумовані заряди на атомах зліва від С<sub>спіро</sub> та справа від нього. Заряди розраховувались за схемою Малікена. Результати розрахунків представлені в одиницях елементарного заряду у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

#### Сумарні атомні заряди індолінового та піранового фрагментів молекули Сп в нейтральній та аніонній формах

	Сума зарядів зліва від С <sub>спіро</sub>	Сума зарядів справа від С <sub>спіро</sub>
Сп	0,047	-0,302
Sp <sup>-</sup>	-0,178	-1,201
ТТС	0,026	-0,421
ТТС <sup>-</sup>	-0,302	-1,004

На основі таблиці 4.1 можна припустити, що приєднання електрона до нейтральної форми Сп приведе до майже повної локалізації екстра електронної щільності переважно у бензопірановому фрагменті, переважно на NO<sub>2</sub> групі. У випадку «негативної» іонізації Мц, частковий заряд також локалізований у бензопірановому фрагменті, але має місце більша делокалізація в індоліновий

фрагмент порівняно з Сп. Для підтвердження цього факту, була побудована карта різності електронних густин між нейтральною формою Сп та його аніоном (рис. 4.1). Форми молекул були отримані на рівні CAMB3LYP/631gdp.

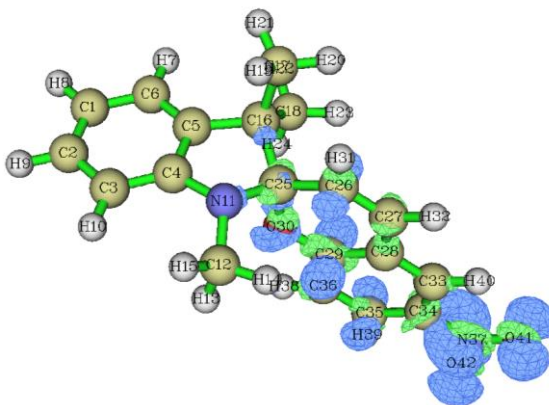


Рис. 4.1. Різниця електронної густини нейтрального Сп та аніона Сп

Різниця електронних густин дозволяє дати якісну оцінку характеру деформації електронної густини молекули Сп при внесенні електрона. На рис. 4.1 зелена область відповідає області зменшення електронної густини, а блакитна – області збільшення електронної густини. Із рис. 4.1 видно, що приєднання електрона до нейтрального Сп приведе до локалізації екстра електронної щільності у бензопірановому фрагменті, переважно в  $\text{NO}_2$  групі. Таким чином, нітро група бензопіранового фрагменту відповідає за електроактивність молекули Сп, що узгоджується з роботою [209]. Ця щільність відповідає щільності НВМО нейтрального Сп, представленого на рис. 3.5.

Для того, щоб описати електронну структуру системи Сп-Мц з високою точністю, необхідно мати уявлення про вплив зарядового стану на ізомеризаційний шлях.

Ізомеризаційний шлях  $\text{Сп}^- \rightarrow \text{Мц}^-$  трансформації представлений на рис. 4.2. Всі отримані мінімуми та перехідні стани були перевірені частотними розрахунками. Енергії розраховані на CAMB3LYP/cc-pVDZ рівні у газовій фазі та представлені відносно Мц-ТТС<sup>-</sup>.

Механістичні процеси  $Sp \rightarrow Mz$  трансформації в аніонній формі схожі на механізм  $Sp \rightarrow Mz$  перетворення у нейтральній формі. Але геометрична структура  $Sp$  та  $Mz$  та енергетичні бар'єри активації  $Sp \rightarrow Mz$  ізомеризації помітно змінилися.

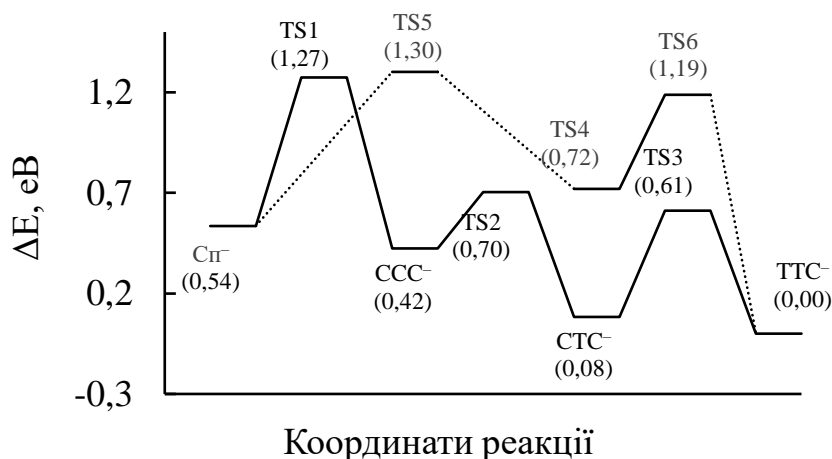


Рис. 4.2. Потенціальна енергетична поверхня для  $Sp^- \rightarrow Mz^-$  ізомеризації.

Зовнішні негативні заряди сприяють зменшенню електронної щільності у пірановому фрагменті. Так як відкриття кільця і розрив зв'язку  $C_{спіро}-O$  відбувається через зменшення електронної щільності в бензопірановому фрагменті, отриманий бар'єр для відкривання кільця залишається високим, схожий на аналогічний для нейтральної системи, і дорівнює 0,74 еВ. Відмінною рисою для ізомеризаційного шляху системи аніонів є те, що аніон  $CCC^-$  є більш стабільним ніж  $Sp^-$  на 0,11 еВ. Це означає, що зворотна реакція не буде спонтанною, на відміну від нейтральної системи. Ймовірно, що будучи стабільним,  $CCC^-$  конформер може бути легко ідентифікований спектроскопічно. Конформери  $CTC^-$  та  $TTC^-$  також є більш стабільними, ніж  $Sp^-$  на 0,45 та 0,54 еВ відповідно. Ізомеризаційний бар'єр від  $CCC^-$  до більш стабільного відкритого конформера  $CTC^-$  складає 0,28 еВ, що призводить до швидкої ізомеризації.  $TTC^-$  виявився більш стабільним ніж  $Sp^-$  на 0,54 еВ. На відміну від нейтральної системи, у якій швидкість  $Sp \rightarrow Mz$  перетворення визначалась обертальними процесами між конформерами  $Mz$ , в аніонній системі крок, який визначає швидкість реакції відповідає розриву  $C_{спіро}-O$  зв'язку та утворенню відкритої

форми цис-Мц. Для аніонної форми системи Сп-Мц також було виявлено інший ізомеризаційний шлях за участю ТСС<sup>-</sup> конформера. На рис. 4.2 цей шлях зображений пунктирною лінією. Такий ізомеризаційний шлях передбачає меншу кількість проміжних станів при Сп<sup>-</sup> → Мц<sup>-</sup> перетворення і не був виявлений для нейтральної системи. Сп<sup>-</sup> може ізомеризуватись до проміжного ТСС<sup>-</sup>, подолавши енергетичний бар'єр у 0,77 еВ. В цілому, внесення електрона у систему Сп-Мц сприяє перерозподілу електронної щільності, що в свою чергу, сприяє появі енергетичних бар'єрів і збільшує швидкість реакції на кожному кроці ізомеризаційного шляху.

Оскільки аніонні форми Мц стабілізуються порівняно з аніоном Сп, то зворотна Мц → Сп трансформація не є спонтанною, але вона може бути індукована видимим світлом. На відміну від випадку протонування на пірановому О, відкриття кільця та перехід до ССС<sup>-</sup> не є спонтанним.

Як було показано вище, внесення електрону в систему Сп-Мц дійсно впливає на ізомеризаційний шлях перетворення та на стабілізацію конформерів Мц відносно початкової форми – Сп. Для повного розуміння поведінки системи Сп-Мц у зарядових станах, необхідно дослідити випадок позитивної іонізації молекули Сп.

Для визначення локалізації «дірки» були отримані часткові заряди на атомах в молекулах Сп<sup>+</sup> та Мц-ТТС<sup>+</sup> за схемою Малікена, аналогічно до випадку аніонної форми системи. було знайдено суму часткових зарядів на атомах зліва та справа від С<sub>спіро</sub>. Сумарні атомні заряди для Сп<sup>+</sup> та Мц-ТТС<sup>+</sup> представлені у таблиці 4.2 у одиницях елементарного заряду.

Таблиця 4.2

**Сумарні атомні заряди індолінового та піранового фрагментів  
молекули Сп в нейтральній та катіонній формах**

	Сума зарядів зліва від С <sub>спіро</sub>	Сума зарядів справа від С <sub>спіро</sub>
Сп	0,047	-0,302
Сп <sup>+</sup>	0,745	-0,098
ТТС	0,026	-0,421
ТТС <sup>+</sup>	0,364	0,186

Із таблиці 4.2 видно, що після іонізації молекули Сп, відбудеться перерозподіл часткових зарядів на атомах і «дірка» утвориться в індоліновій частині молекули, що приведе до зменшення електронної щільності часткового заряду на атомі N. У випадку Мц<sup>+</sup> часткова локалізація позитивного заряду буде спостерігатися також в індоліновому фрагменті, але у порівнянні з Сп<sup>+</sup>, частковий заряд більш делокалізований у бензопірановий фрагмент.

Локалізація «дірки» в індоліновому фрагменті Сп<sup>+</sup> підтверджується картою різниць електронних густин між нейтральним Сп та його катіонною формою (рис. 4.3). Нейтральний Сп та іонізований Сп були отримані на рівні CAMB3LYP/631gdp. Різниця густин відповідає густині ВЗМО нейтрального Сп, представленого на рис. 3.5. Зелена область на рис. 4.3 свідчить про те, що електронна густина в індоліновому фрагменті зменшується.

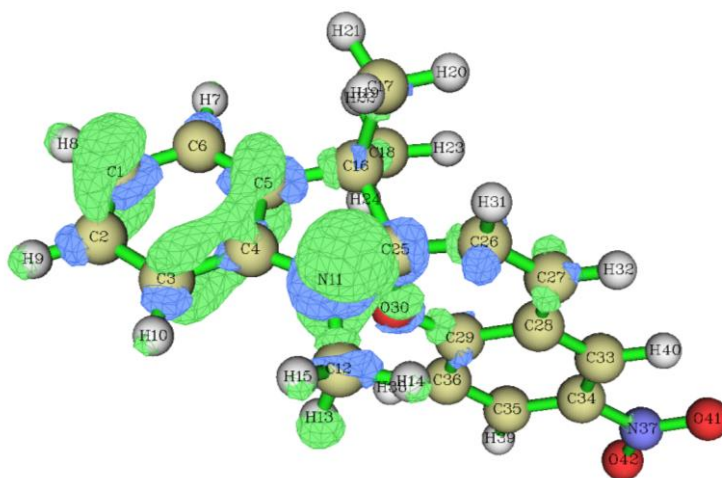


Рис. 4.3. Різниця електронної густини нейтрального Сп та катіона Сп

Потенціальна енергетична поверхня Сп<sup>+</sup> → Мц<sup>+</sup> перетворення побудована представлена на рис. 4.4. Усі проміжні форми ізомеризаційного шляху та перехідні стани були отримані на рівні CAMB3LYP/631gdp. Всі отримані мінімуми та перехідні стани були перевірені частотними розрахунками. Відповідні енергії були розраховані на CAMB3LYP/cc-pVDZ рівні у газовій фазі. Енергії на рис. 4.4 представлені відносно ТТСОН<sup>+</sup>.

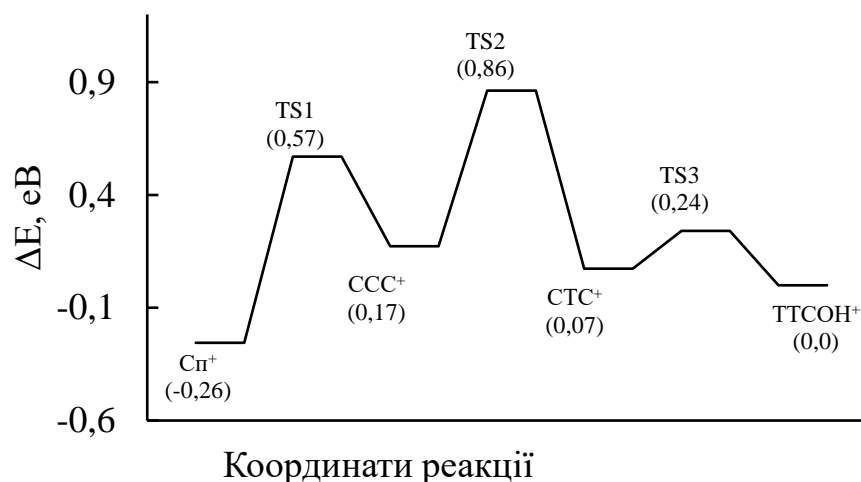


Рис. 4.4. Потенціальна енергетична поверхня для  $\text{Sp}^+ \rightarrow \text{Mz}^+$  ізомеризації.

Після геометричної релаксації, геометрія катіона спіропірана дещо деформується порівняно з геометрією нейтральної форми спіропірана, зокрема змінюється двогранний кут  $\alpha$  (рис. 2.3) на  $18^\circ$ . Незважаючи на це,  $\text{Sp}^+$  залишається більш стабільним, ніж відкритий  $\text{Mz-CCC}^+$  конформер на 0,43 еВ (рис. 4.4), що подібно до випадку нейтрального ізомеризаційного маршруту і відрізняється від випадку внесення у систему електрона. Різниця енергій між  $\text{Sp}^+$  та  $\text{Mz-CCC}^+$  менша, ніж у випадку нейтральної системи і висота бар'єру для ізомеризації до  $\text{CCC}^+$  складає 0,83 еВ. Як і для випадку нейтральної системи, найвищим бар'єром на шляху  $\text{Sp}^+ \rightarrow \text{Mz}^+$  трансформації є бар'єр обертальної ізомеризації конформерів  $\text{Mz-CCC}^+$  в  $\text{Mz-CTC}^+$ . Відповідний енергетичний бар'єр складає 0,69 еВ. Це свідчить про те, що обертальні процеси між конформерами визначають швидкість  $\text{Sp}^+ \rightarrow \text{Mz}^+$  перетворення. Подальша ізомеризація від  $\text{CTC}^+$  до кінцевого стану  $\text{TTC}^+$  відбувається майже безбар'єрно (енергетичний бар'єр складає всього 0,17 еВ).  $\text{Sp}^+$  залишається більш стабільним, ніж  $\text{TTC}^+$  на 0,26 еВ, у той час, як для нейтральної системи спіропіран стабільніший від  $\text{TTC}$  на 0,59 еВ.

На відміну від випадку приєднання електрона, ізомеризація  $\text{Sp}^+$  не є спонтанною при кімнатній температурі. Ізомеризаційний шлях  $\text{Sp}^+ \rightarrow \text{Mz}^+$  подібний до нейтрального шляху.

## 4.2 Вплив зарядових станів на функціонування молекулярного перемикача під дією зовнішнього електричного поля [37, 38]

Структурні форми молекул спіропірану і мероціаніну, які розглядаються в даному підпункті представлені на рис. 4.5.

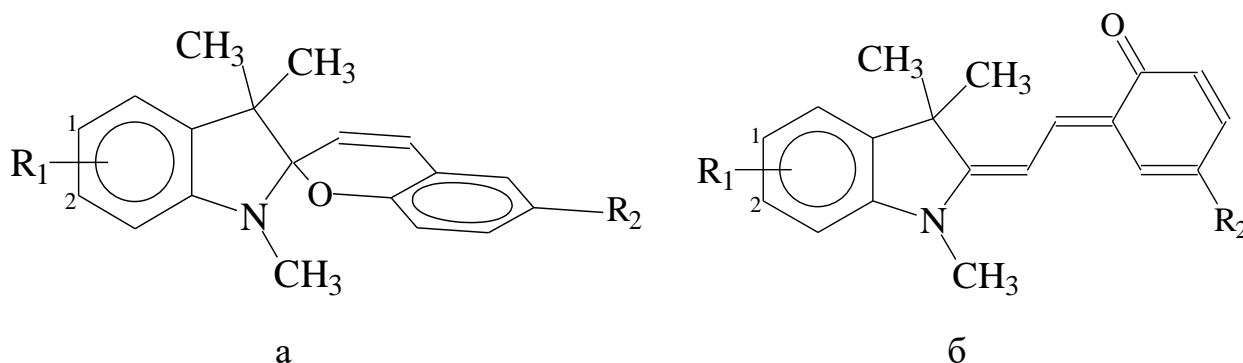


Рис. 4.5. Структурні форми молекул спіропірану (а) і мероціаніну (б), де  $R_1$  і  $R_2$  – замісники, природа яких варіювалася

Як замісники використовувалися групи атомів ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) чи окремі атоми ( $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ), про які відомо, що вони мають електродонорні ( $\text{NH}_2$ ) чи електроноакцепторні ( $\text{NO}_2$ ) властивості [210]. Що стосується атома  $\text{Cl}$ , то він характеризується слабкими акцепторними властивостями, а атом водню – слабкими донорними властивостями.

Зі структурної форми молекули спіропірану випливає, що площина індолінової частини молекули (на рис. зліва) розташована перпендикулярно до площини піранової частини (справа). При цьому два згадані фрагменти мають спільний атом вуглецю ( $\text{C}_{\text{спіро}}$ ), молекулярні орбіталі (МО) якого  $\text{sp}^3$ -гібридизовані. Звідси випливає, що  $\pi$ -системи індолінового і піранового фрагментів взаємно перпендикулярні, а отже практично відсутнє спряження  $\pi$ -систем цих фрагментів. Тут слід нагадати, що  $2p_z$ - атомні орбіталі атомів кисню (в пірановому фрагменті) та азоту (в індоліновому фрагменті) включені до складу  $\pi$ -орбіталей.

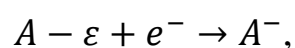
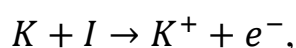
На відміну від молекули  $\text{Sp}$  молекула  $\text{Mz}$  в грубому наближенні плоска. МО спільного атома вуглецю  $\text{C}_{\text{спіро}}$  тепер мають  $\text{sp}^2$ -гібридизацію, що забезпечує повну делокалізацію  $\pi$ -системи молекули.

Вищезгадані відмінності між молекулами спричинюють суттєву відмінність їхніх властивостей. По-перше, збільшені розміри  $\pi$ -системи Мц порівняно з Сп сприяють довгохвильовому зсуву спектра поглинання при фотохімічному перетворенні Сп  $\rightarrow$  Мц. Такий ефект спричинив інтенсивне дослідження цих молекул з метою розробки фотохімічного методу запису інформації на полімерних розчинах Сп [177]. В цьому плані важливо, що ультрафіолетове (УФ) опромінювання полімерної плівки, що містить розчин Сп, приводить до створення Мц, а опромінювання видимим світлом в області поглинання Мц спричинює протікання зворотної реакції Мц  $\rightarrow$  Сп. Таким чином досягається стирання записаної інформації.

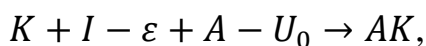
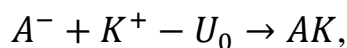
По-друге, зміна гібридизації МО  $C_{\text{спіро}}$  при перетворенні Сп  $\rightarrow$  Мц повинна викликати суттєву зміну можливості транспорту носіїв заряду вздовж довгої осі молекули. А це вказує на можливість створення перемикачів на окремих молекулах Сп. При цьому молекула Сп як перемикач повинна бути вміщеною між двома металевими електродами. Якщо взаємодія між матеріалом електрода і молекулою Сп буде фізична (мала енергія зв'язку), це приведе до нестабільності структури, яка буде використовуватись у ролі перемикача. Тому, важливою задачею є утворення хімічного зв'язку на межі метал-молекула Сп. В такому разі енергія зв'язку буде значно більшою 1 еВ, що забезпечить стабільність вказаної пари.

На цьому етапі потрібно вирішити проблему: який процес можливий між електродом та молекулою Сп – перенос електрона від електрода до Сп чи навпаки. Для вирішення цього питання скористаємось підходом, відомим для аналізу можливості створення молекул з іонним чи полярним зв'язком [210].

Утворення молекули  $KA$  з іонним зв'язком (наприклад,  $NaCl$ ) з нейтральних атомів можна розглянути постадійно:







де  $\varepsilon$  - енергія іонізації аніона  $A^-$ , тобто, енергія спорідненості атома (молекули) до електрона,  $I$  - енергія іонізації атома (молекули)  $K$ ,  $Q = I - \varepsilon - U_0$  - тепловий ефект реакції. Зрозуміло, що реакція утворення іонної чи полярної молекули з атомів чи молекулярних фрагментів можлива лише тоді, коли  $Q < 0$ , тобто при утворенні молекули енергія виділяється.

Якщо ж проблему утворення іонних молекул з атомів  $A$  і  $B$  розглядати взагалі, то не завжди очевидно, яка з молекул ( $A^+B^-$  чи  $A^-B^+$ ) утвориться. Тому необхідно розрахувати енергетичний баланс при утворенні відповідної молекули. Для молекули  $A^+B^-$  запишемо:

$$Q_1 = I_A - \varepsilon_B - U'_0, \quad (4.1)$$

а для молекули  $A^-B^+$ :

$$Q_2 = I_B - \varepsilon_A - U''_0. \quad (4.2)$$

Зрозуміло, що утвориться та молекула, для якої більший виграш енергії (тобто, величина  $Q$  менша). Вважаючи  $U'_0$  та  $U''_0$  однаковими (що виконується, коли рівноважна відстань в обох молекулах однакова), знайдемо різницю двох знайдених енергій:

$$Q_1 - Q_2 = I_A - \varepsilon_B - I_B + \varepsilon_A = (I_A + \varepsilon_A) - (I_B + \varepsilon_B) = \chi_A - \chi_B. \quad (4.3)$$

Якщо  $\chi_A > \chi_B$ , то  $Q_1 > Q_2$ . Отже,  $Q_2$  - більш негативна величина, а тому утвориться молекула  $A^-B^+$ . В протилежному випадку ( $\chi_A < \chi_B$ ) утвориться молекула  $A^+B^-$ . Величина  $\chi = I + \varepsilon$  називається електронегативністю (введена Маллікеном [211, 212]). Якщо зустрічаються два атоми, то в іонній молекулі той буде аніоном, для якого електронегативність буде більшою. В загальному

випадку це буде полярна молекула з частковим переносом електрона на атом, який має більшу електронегативність.

Для нашого випадку можна вважати, що електрод – це молекула, тому можна застосувати вище наведений підхід до вирішення поставленої проблеми. Оскільки металевий електрод характеризується роботою виходу електрона з його поверхні, яка є відстанню між рівнем Фермі і рівнем вакууму, то енергія іонізації і енергія спорідненості для нього однакові, а тому можна вважати, що  $\chi = 2 \cdot I$ .

Як металеві електроди використовують метали, стійкі до зовнішніх впливів: Ag, Au, Pt, Pd. Робота виходу з поверхні цих металів дорівнює, відповідно, 4,3 еВ, 4,3 еВ, 5,32 еВ і 4,8 еВ. Для порівняння наведемо дані щодо роботи виходу з лужних металів: Li (2,38 еВ), Na (2,35 еВ), K (2,22 еВ) [213].

Тепер необхідно порахувати енергії іонізації та енергії спорідненості молекул Сп і Мц до електрона. При розгляді квантових переходів між електронно-коливальними рівнями враховують принцип Франка-Кондона. Основою принципу є те, що електронні переходи здійснюються швидко ( $\sim 10^{-15}$  с), а рух ядер відносно повільний ( $\sim 10^{-12}$  с), тобто, за час електронного переходу конфігурація ядер не зміниться. Тому найбільш ймовірними переходами між електронно-коливальними рівнями будуть ті, під час яких міжатомна відстань і момент кількості руху залишаються незмінними.

У зв'язку з цим, були обчислені енергії іонізації та енергії спорідненості вибраних молекул до електрона при геометричній конфігурації, яка відповідає основному стану молекули. Потім у зміненому зарядовому стані провели геометричну оптимізацію. В таблицях 4.3 і 4.4 наведені енергетичні характеристики спіропірану та мероціаніну: енергія основного стану електронної системи нейтральної молекули ( $E^{(0)}$ , еВ), енергія іонізації молекули при незмінній геометрії ( $I^{FC}$ ) і при оптимізованій геометрії молекули ( $I^0$ ) у зміненому зарядовому стані, енергія спорідненості при незмінній геометрії ( $\varepsilon^{FC}$ ) і при оптимізованій геометрії молекули ( $\varepsilon^0$ ). Оптимізація геометрії молекули здійснювалась після зміни зарядового стану молекули.

Як впливає з таблиці 4.3, електронегативність Сп закономірно збільшується при переході від донорних до акцепторних замісників. При цьому виявилось, що вплив точки приєднання замісника до індолінового фрагменту невеликий. Не суттєво змінюються величини електронегативностей і при обміні замісниками на кінцях молекули (молекули №№ 1 і 2, а також молекули 8 і 9).

Подібно, з таблиці 4.4 випливає, що електронегативність Мц закономірно збільшується при переході від донорних до акцепторних замісників. Проте, в цьому випадку обмін замісників місцями (молекули №№ 1 і 2, а також молекули №№ 8 і 9) приводить до суттєвої зміни величини електронегативності, що викликано несиметричністю молекули Мц.

Для молекул 1-7 електронегативності Мц більші, ніж у випадку Сп. Це викликано збільшенням габаритів МО Мц.

Приєднання молекул Сп та Мц до електрода приводить до появи різниці електронегативностей, а отже, до створення полярного зв'язку.

В таблиці 4.5 наведені дані щодо різниці електронегативностей між досліджуваними молекулами і електродами. Позитивна величина різниці електронегативностей показує, що існує часткове перенесення електронної густини з електрода на молекулу, а негативна – від молекули на електрод. Така взаємодія між електродом і молекулою приводить до вирівнювання енергетичної поверхні в молекулі і електроді (аналог вирівнювання хімічного потенціалу на контакті металу з напівпровідником). При цьому хімічний зв'язок утворюється за рахунок взаємодії між зайнятими МО замісників в молекулах Сп чи Мц та вільними МО атомів, локалізованих на поверхні електрода (донорно-акцепторні хімічні зв'язки). Можливе утворення і ковалентних зв'язків, якщо  $\text{NH}_2$ -група втратить один атом водню (молекули 1, 2, 8, 9) або атом хлору (молекули 4, 5) візьме на себе ще один атом водню.

Звичайно, було отримано лише якісну картину утворення полярного зв'язку. Проте, можна сказати, що ця полярність незначна при використанні стандартних електродів. В той же час, при використанні лужних металів як електродів, виявилось, що різниця електронегативностей досягає значних величин, що

дозволяє стверджувати, що був отриманий хімічний зв'язок з високою полярністю, при якій електрод майже повністю віддає один електрон. Отже, початковою умовою існування комірки пам'яті зі стандартними електродами є нейтральна молекула Сп чи Мц зі зміненою за рахунок електрода природою замісника, в той час як при використанні лужних металів, мова буде йти про аніони Сп чи Мц.

Оскільки  $\pi$ -МО в молекулі Сп розірвані на атомі  $C_{\text{спіро}}$ , варто очікувати, що перенесення електрона від Сп на електрод чи навпаки приведе до локалізації додаткового заряду лише на одному фрагменті. Дослідження (див. таблицю 4.6) підтверджують таке припущення. Як випливає з таблиці 4.6, в нейтральній формі Сп центр електронної густини трохи зміщений до піранової частини і відбувається це зміщення за рахунок  $\sigma$ -МО. У випадку нейтральної форми Мц це зміщення збільшене для всіх молекул, крім двох останніх.

Перенесення електрона з Сп на електрод приведе до локалізації позитивного заряду на індоліновому фрагменті (крім двох останніх молекул, в яких замісники роблять електронну систему молекули симетричною). На цьому ж фрагменті частково локалізується позитивний заряд і у випадку Мц, хоч і в меншій мірі.

Перенесення електрона від електрода на молекулу Сп сприяє майже повній локалізації електронної густини на пірановому фрагменті. І лише для чотирьох останніх молекул електронна густина частково делокалізована і поширюється на індоліновий фрагмент. У випадку ж негативно зарядженої молекули Мц часткова делокалізація електронної густини існує для всіх молекул. Проте, для останніх трьох молекул вона виявилась меншою, ніж у випадку Сп, що вказує на виняткову роль використаних замісників.

Об'єднання молекули Сп з 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 при використанні електрода з лужних металів. Це приводить до того, що в молекулярних кристалах з використанням стандартних електродів буде проявлятися лише діркова провідність, а з використанням електродів з лужних матеріалів – електронна провідність.

Таблиця 4.3

## Енергетичні характеристики спіропірану

№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	E <sup>(0)</sup> , eB	I <sup>FC</sup> , eB	I <sup>0</sup> , eB	ε <sup>FC</sup> , eB	ε <sup>0</sup> , eB	χ <sup>FC</sup> , eB	χ <sup>0</sup> , eB
1	1-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,74	7,55	6,93	1,56	1,75	9,11	8,68
2	2-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,77	7,87	7,33	1,56	1,83	9,43	9,16
3	H	NO <sub>2</sub>	-172,54	8,08	7,63	1,60	1,86	9,68	9,49
4	1-Cl	NO <sub>2</sub>	-171,90	8,20	7,75	1,72	1,89	9,92	9,64
5	2-Cl	NO <sub>2</sub>	-171,89	8,30	7,84	1,72	1,88	10,01	9,73
6	1-NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-180,29	8,80	8,43	1,88	2,09	10,67	10,52
7	2-NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-180,22	8,76	8,31	1,73	1,98	10,49	10,29
8	1-NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-179,85	8,03	7,58	1,20	1,38	9,23	8,96
9	2-NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-179,77	7,98	7,55	1,38	1,14	9,36	8,69

Таблиця 4.4

## Енергетичні характеристики мероціаніну

№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	E <sup>(0)</sup> , eB	I <sup>FC</sup> , eB	I <sup>0</sup> , eB	ε <sup>FC</sup> , eB	ε <sup>0</sup> , eB	χ <sup>FC</sup> , eB	χ <sup>0</sup> , eB
1	1-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,41	7,56	7,43	2,65	2,81	10,21	10,23
2	2-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,47	7,69	7,52	2,65	2,83	10,35	10,35
3	H	NO <sub>2</sub>	-172,23	7,74	7,56	2,72	2,89	10,46	10,44
4	1-Cl	NO <sub>2</sub>	-171,49	7,83	7,67	2,82	2,95	10,64	10,62
5	2-Cl	NO <sub>2</sub>	-171,49	7,84	7,68	2,82	2,95	10,66	10,63
6	1-NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,80	8,14	7,95	3,12	3,25	11,26	11,20
7	2-NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	-179,75	8,07	7,89	3,06	3,19	11,13	11,08
8	1-NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-179,21	6,92	6,70	2,28	2,45	9,20	9,15
9	2-NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-179,15	6,91	6,64	2,23	2,41	9,14	9,05

Таблиця 4.5

Різниця електронегативностей  $\chi_{\text{мол}}$  і металу та  $\chi_{\text{мет}}$  і металу ( $\chi_{\text{мол}} - \chi_{\text{мет}}$ )

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	спіропіран						мероціанін					
		Ag, Au	Pt	Pd	Li	Na	K	Ag, Au	Pt	Pd	Li	Na	K
1-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	0,76	-1,28	0,16	4,6	4,66	4,92	0,54	-1,5	-0,06	4,38	4,44	4,7

Таблиця 4.6

Заряди на індоліновій частині молекули, включаючи C<sub>спіро</sub>, в одиницях елементарного заряду

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Спіропіран			мероціанін		
		C <sub>π</sub> <sup>+</sup>	C <sub>π</sub> <sup>0</sup>	C <sub>π</sub> <sup>-</sup>	Мц <sup>+</sup>	Мц <sup>0</sup>	Мц <sup>-</sup>
1-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	1,056	0,199	0,084	0,809	0,366	-0,124
2-NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	1,056	0,199	0,084	0,754	0,349	-0,130
1Cl	NO <sub>2</sub>	0,993	0,185	0,069	0,739	0,328	-0,153
2-Cl	NO <sub>2</sub>	1,004	0,185	0,064	0,735	0,328	-0,150
H	NO <sub>2</sub>	0,997	0,196	0,081	0,727	0,342	-0,135
1- NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	0,880	0,170	-0,139	0,666	0,273	-0,236
2- NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	0,855	0,173	-0,258	0,678	0,291	-0,202
1- NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	0,414	0,137	-0,449	0,537	0,139	-0,365
2- NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	0,416	0,142	-0,542	0,535	0,143	-0,335

### 4.3 Вплив зовнішнього електричного поля на оборотне перемикання в системі Спіропіран-Мероціанін [38]

На основі одержаних у пп. 4.2 результатів, можна зробити припущення, що при використанні стандартних електродів можна формувати молекулярні перемикачі на основі перших 7 молекул. При цьому молекула Сп між контактами буде знаходитись в електронейтральному стані, а при підключенні різниці потенціалів між електродами електрон може перейти з індолінового фрагмента Сп на електрод.

У роботі [190] досліджено залежність енергії основного стану при переході від молекули спіропірану до мероціаніну вздовж координати реакції і показано, на шляху такого переходу є потенціальний бар'єр висотою близько 1,5 еВ, викликаний необхідністю  $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридизації АО  $C_{спіро}$ . При зворотному процесі висота бар'єра складає близько 1 еВ. У даному підпункті розглянуто можливість подолання вказаних бар'єрів за допомогою зовнішнього електричного поля, направленою вздовж довгої осі молекули. Оскільки найсильніший зв'язок із контактом виявлено для  $NH_2$ -заміщеної молекули Сп, детально було досліджено вплив електричного поля саме на цю молекулу. Нагадаємо, що напруженість електричного поля  $0,01 \text{ а.о.} = 5,1421 \text{ В/нм}$ . Враховуючи, що відстань між електродами становить близько 1,5 нм, різниця потенціалів між електродами складає  $\Delta U = 7,5 \text{ В}$ . Відповідно, при  $E = 0,02 \text{ а.о.}$  різниця потенціалів буде в 2 рази більшою і т.д. Результати досліджень для  $NH_2$ -спіропірану (Сп №1) наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

**Залежність енергії електронної системи молекул Сп і Мц від величини зовнішнього однорідного електричного поля**

Поле	$NH_2$ -Мц	$NH_2$ -Сп	$\Delta E$ , еВ
-0,03	-185,260	-194,818	9,558
0	-179,411	-179,520	0,110
0,03	-196,290	-181,960	-14,330

Із таблиці 4.7 випливає, що енергія зв'язку в молекулі за рахунок електронної системи при наявності зовнішнього електричного поля помітно знижується для обох полярностей електричного поля. Проте, величина зниження залежить від полярності електричного поля внаслідок існування дипольного моменту молекули в основному стані.

Як випливає з таблиці 4.7, в полі  $+0,03$  а.о. вигідною є конфігурація  $\text{NH}_2\text{-Mц}$  (виграш енергії складає  $14,33$  еВ), а в полі  $-0,03$  а.о. -  $\text{NH}_2\text{-Cп}$ . В цьому випадку виграш енергії складає  $9,558$  еВ. Така різниця енергій повинна сприяти переходу однієї форми молекули в іншу, викликаному зовнішнім електричним полем.

Оскільки можлива ситуація, коли потрібно керувати катіонами  $\text{Cп}$  і  $\text{Mц}$ , необхідно дослідити вплив зовнішнього електричного поля і на катіони цих молекул (таблиця 4.8).

Таблиця 4.8

**Залежність енергії електронної системи катіонів  $\text{NH}_2\text{-Cп}$  і  $\text{NH}_2\text{-Mц}$  від величини зовнішнього однорідного електричного поля**

Поле	$\text{NH}_2\text{-Mц}^+$	$\text{NH}_2\text{-Cп}^+$	$\Delta E$ , еВ
-0,03	-177,3014	-188,5550	11,1536
0	-171,7922	-172,6308	0,8386
0,03	-190,9983	-179,6247	-11,3736

Як випливає з таблиці 4.8, у випадку системи у катіонній формі, залежність електронної системи від величини зовнішнього електричного поля аналогічна до нейтральної системи, проте результуюче зниження енергії майже не залежить від напруженості електричного поля, що викликано наявністю різниці енергій електронних систем  $\text{Cп}$  і  $\text{Mц}$  у відсутності електричного поля. Результуюче зниження енергії достатнє для його використання.

Дещо незвичним є результат дослідження аніонів  $\text{NH}_2\text{-Cп}^-$  і  $\text{NH}_2\text{-Mц}^-$  (таблиця 4.9). Незвичним є те, що в полі  $-0,03$  а.о. виявляється нестабільність електронної структури аніона – відривається аніон водно від  $\text{NH}_2$ -групи. Якщо ж



використовується вільний аніон  $\text{Cl-Sp}^-$ , то відривається аніон хлору. Проте, наявність електродів дещо стабілізує геометричну систему, хоч нестабільність молекули в сильних полях і залишається.

В електричному полі  $E = 0,03$  а.о. нестабільним виявляється аніон  $\text{NH}_2\text{-Sp}^-$ . Крім того, ефект пониження енергії електронної систем аніонів  $\text{NH}_2\text{-Sp}^-$  і  $\text{NH}_2\text{-Mц}^-$  в 2 рази менший, ніж для нейтральних молекул і катіонів. Така поведінка аніонів  $\text{NH}_2\text{-Sp}^-$  і  $\text{NH}_2\text{-Mц}^-$  робить їх неперспективними для розробки молекулярних перемикачів.

Тепер розглянемо другий крайній випадок – молекули  $\text{NO}_2\text{-Sp}$  і  $\text{NO}_2\text{-Mц}$  (№6). Помістивши ці молекули в однорідне зовнішнє електричне поле (таблиця 4.10), можна відзначити, що енергія електронної системи обох молекул понижується майже однаково. І хоч молекула виявляється стабільною в електричному полі, відсутній ефект для можливості його використання. Аналогічні результати отримані і для заряджених молекул (катіонів та аніонів)  $\text{NO}_2\text{-Sp}$  і  $\text{NO}_2\text{-Mц}$  в електричному полі.

Незалежно від природи замісника R1 (таблиця 4.3) величина енергетичного бар'єра на шляху від Sp до Mц внаслідок  $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридизації становить близько 1,5 еВ, а на зворотному шляху близько 1 еВ. Виявилось, що при накладенні зовнішнього електричного поля можна подолати зазначені бар'єри. На рис. 4.6 представлено залежність енергії електронної системи молекули  $\text{NH}_2$ -спіропірана уздовж координати реакції при накладенні зовнішнього електричного поля. Для зручності зображення залежності енергії електронної системи при наявності електричного поля підняті таким чином, щоб в точці, що відповідає стану Sp, всі криві мали однакове значення енергії.

Як зазначалось вище, на шляху від Mц до Sp існує бар'єр висотою близько 1 еВ. Виявилось, що накладання зовнішнього електричного поля величиною  $E = 0,01$  а.о. достатньо для зникнення цього бар'єра. Тому подальше збільшення величини зовнішнього електричного поля для цього випадку недоцільне.

Таблиця 4.9

**Залежність енергії електронної системи аніонів Сп і Мц від величини зовнішнього однорідного електричного поля**

Поле	NH <sub>2</sub> -Мц <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub> -Сп <sup>-</sup>	ΔE, eV
-0,03		-198,8582	
-0,02	-184,8074	-188,8725	4,0651
-0,01	-181,8227	-184,4782	2,6555
0	-182,2005	-181,2939	-0,9066
+0,01	-184,4104	-181,1991	-3,2113
+0,02	-189,4911	-183,5762	-5,9149
+0,03	-197,6918		

Таблиця 4.10

**Залежність енергії електронної системи молекул NO<sub>2</sub>-Сп і NO<sub>2</sub>-Мц від величини зовнішнього однорідного електричного поля**

Поле	NO <sub>2</sub> -Мц	NO <sub>2</sub> -Сп	ΔE, eV
-0,03	-191,45	-190,51	-0,93
-0,02	-183,64	-183,16	-0,49
0	-179,77	-179,99	0,22
0,02	-183,55	-181,74	-1,80
0,03	-191,71	-190,29	-1,42

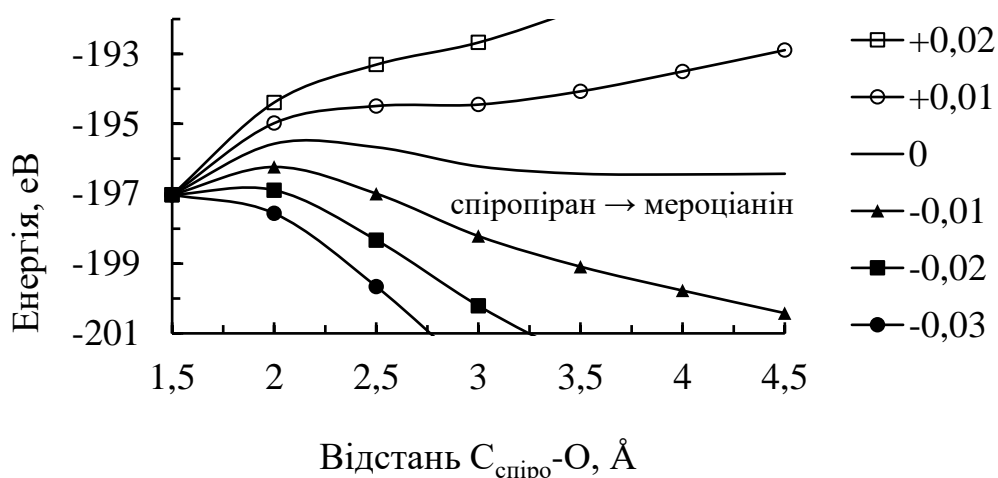


Рис. 4.6. Залежність енергії основного стану молекули NH<sub>2</sub>-спіропірану від відстані C<sub>спіро</sub>-O в зовнішньому електричному полі

Оскільки на шляху переходу від  $Sp$  до  $Mz$  є потенціальний бар'єр висотою близько 1,5 еВ, це приводить до того, що електричного поля  $E = -0,01$  а.о. вже недостатньо для подолання бар'єра (висота бар'єра понижується до 0,8 еВ). Збільшення величини електричного поля до  $-0,02$  а.о. понижує величину бар'єра до 0,1 еВ. Отже, для перемикання  $NH_2-Sp \rightarrow NH_2-Mz$  потрібно організувати імпульс електричного поля з напругою дещо вищою 15 В.

#### Висновки до розділу 4

1. Досліджено локалізацію екстраелектронної щільності  $Sp^-$  та  $Mz^-$ . Результати свідчать, що екстраелектронної щільність буде спостерігатися в нітро групі бензопіранового фрагменту. Розрахунок потенціальної енергетичної поверхні  $Sp^- \rightarrow Mz^-$  показав, що  $Mz^-$  стабільніший за  $Sp^-$  на 0,54 еВ, тому зворотна  $Mz^- \rightarrow Sp^-$  трансформація не є спонтанною.

2. Встановлено, що після іонізації «дірка» буде локалізована в індоліновій частині молекули. На відміну від аніонів, при внесенні в молекулу «дірки»  $Sp^+$  залишається більш стабільним, ніж  $Mz^+$  на 0,26 еВ. Ізомеризаційний шлях  $Sp^+ \rightarrow Mz^+$  подібний до нейтрального шляху.

3. Було досліджено взаємодію молекул  $Sp$  та  $Mz$  із різними матеріалами електродів. Аналіз різниці електронегативностей показує, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. При цьому система молекула-електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. При використанні у ролі електродів лужних металів (Li, Na, K) молекули  $Sp$  і  $Mz$  будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

4. Дослідження впливу зовнішнього однорідного електричного поля показало, що в полі напруженістю  $+0,03$  а.о. енергетично вигідною є конфігурація  $NH_2-Mz$  (виграш енергії порівняно з  $NH_2-Sp$  складає 14,33 еВ), а в полі напруженістю  $-0,03$  а.о. енергетично вигідною є конфігурація  $NH_2-Sp$  (виграш енергії порівняно з  $NH_2-Mz$  складає 9,558 еВ). Така різниця енергій

сприяє переходу однієї форми молекули в іншу, викликаному зовнішнім електричним полем.

5. Із отриманої залежності енергії основного стану молекули  $\text{NH}_2$ -спіропірану від відстані  $C_{\text{спіро}}-\text{O}$  в зовнішньому електричному полі видно, що полем напруженістю  $-0,02$  а.о (що відповідає імпульсу в  $15$  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 в  $7,5$  В).

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що використання С1 як замісника в індоліновому фрагменті призводить до зменшення енергетичного бар'єру при прямому перетворенні на 36%, а при зворотному – на 42%. Це дозволяє зробити комірку пам'яті більш енергоефективною. Знайдено умови безбар'єрного Мц-Сп перетворення, а саме: поворот фенільного фрагмента навколо осі С-Ph на 90° при темнових умовах. Енергетично вигідним цей процес робить збудження Мц в S1 стан. Таким чином показано, що зміна конфігурацій при перетворенні в системі спіропіран-мероціанін може бути використана для реалізації комірки пам'яті із спектроскопічною диференціацією.

2. Отримано і досліджено механізм Сп-Мц перемикавання без впливу випромінювання, а саме: шляхом протонування молекули спіропірана. Було встановлено, що перехід протону не впливає на швидкість перемикавання, а швидкість реакції визначається обертальними процесами в МцН<sup>+</sup> конформерах, як і у випадку 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. При цьому, енергетичний бар'єр збільшився лише на 4,5%. Встановлено, що лінійне збільшення напруженості зовнішнього електричного поля від 0 до 0,0075 а.о. зменшує величину енергетичного бар'єру переходу протона на 13%.

3. Розраховані термодинамічні параметри та функції Фукуї обґрунтовують N<sub>(11)</sub> та O<sub>(30)</sub> як найбільш вірогідні центри протонування в Сп та Мц відповідно. Уперше було встановлено механізм перенесення протону в системі Сп-Мц та показано, що присутність молекули води робить цей процес кінетично доступним, при цьому бар'єр для опосередкованого переносу протона на 13,4% нижче, ніж для прямого перенесення.

4. Досліджено взаємодію молекул Сп та Мц із різними матеріалами електродів. Розрахунок різниці електронегативностей показує, що електроди з Ag, Au, Pt, Pd утворюють стабільні хімічні зв'язки з молекулою. При цьому

система молекула-електрод має слабку полярність, проте є електронейтральною. При використанні у ролі електродів лужних металів (Li, Na, K) молекули Сп і Мц будуть мати постійний негативний заряд, локалізований на пірановому фрагменті.

5. Отримано залежність енергії основного стану молекули  $\text{NH}_2\text{-Сп}$  від відстані  $\text{C}_{\text{спіро}}\text{-O}$  в зовнішньому електричному полі, з якої випливає, що полем напруженістю  $-0,02$  а.о (що відповідає імпульсу в  $15$  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 в  $7,5$  В).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Raghav S. Multifunctional nanomaterials for multifaceted applications in biomedical arena / S. Raghav, R. Painuli, D. Kumar // *Int. J. Pharmacol.* - 2017. - V. 13, No 7. - P. 890-906.
- [2] Wang D. Advanced optoelectronic nanodevices and nanomaterials for sensing inside single living cell / D. Wang, X. Zhao, Z. Gu // *Opt. Commun.* - 2017. - V. 395. - P. 3-15.
- [3] Biological logic gate using gold nanoparticles and fluorescence lifetime imaging microscopy / E.A. Barnoy, M. Motiei, C. Tzror, S. Rahimipour, R. Popovtzer, D. Fixler // *Appl. Nano Mater.* - 2019. - V. 2, No 9. - P. 6527-6536.
- [4] 1,2-Dithienyldicyanoethene-based, visible-light-driven, chiral fluorescent molecular switch: rewritable multimodal photonic devices / J. Li, H.K. Bisoyi, S. Lin, J. Guo, Q. Li // *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2019. - V. 58, No 49. - P. 16052-16056.
- [5] Huang X. Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules / X. Huang, T. Li // *J. Mater. Chem. C.* - 2020. - V. 8. - P. 821-848 .
- [6] Photoswitchable organic field-effect transistors and memory elements comprising an interfacial photochromic layer / L.A. Frolova, P.A. Troshin, D.K. Susarova, A.V. Kulikov, N.A. Sanina, S.M. Aldoshin // *Chem. Commun.* - 2015. - V. 51. - P. 6130-6132.
- [7] Russew M. Photoswitches: from molecules to materials / M. Russew, S. Hecht // *Adv. Mater.* / 2010. - V. 22. - P. 3348-3360 .
- [8] Nano-electronic switches: Light-induced switching of the conductance of molecular systems / T. Kudernac, N. Katsonis, W.R. Browne, B.L. Feringa // *J. Mater. Chem.* - 2009. - V. 19. - P. 7168-7177.
- [9] Kumar K.S. Tunable one-, two-, and three-dimensional self-assemblies from an acceptor-donor fullerene-N,N-dimethylaminoazobenzene dyad: interfacial geometry and temporal evolution / K.S. Kumar, A. Patnaik // *Langmuir.* - 2011. - V. 27. - P. 11017-11025.

- [10] Tuning the conductance of a molecular switch / M. del Valle, R. Gutiérrez, C. Tejedor, G. Cuniberti // *Nat. Nanotechnol.* - 2007. - V. 2. - P. 176-179.
- [11] Controlled reversible debundling of single-walled carbon nanotubes by photo-switchable dendritic surfactants / C. Kördel, A. Setaro, P. Bluemmel, C.S. Popeney, S. Reich, R. Haag // *Nanoscale.* - 2012. - V. 5. - P. 3029-3031.
- [12] The carbon nanoparticles grafted with copolymers of styrene and spiropyran with reversibly photoswitchable fluorescence / B. Liao, W. Wang, P. Long, X. Deng, B.He, Q. Liu, S. Yi // *Carbon.* - 2015.- V. 91. - P. 30-37.
- [13] Nurbawono A. Reversible magnetism switching in graphene-based systems via the decoration of photochromic molecules / A. Nurbawono, C. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* - 2013. - V. 103. - P. 203110 (4 pp.).
- [14] C.W. Christenson. 3D optical data storage in organic film using single photon absorption / Christenson C.W., Saini A., Singer K.D. // *Opt. Data Process. Storage.* - 2016. - V. 2. - P. 15-21.
- [15] Photochromic polymer composites for two-photon 3D optical data storage / Corredor C.C., Huang Z.L., Belfield K.D., Morales A.R., Bondar M.V. // *Chem. Mater.* - V. 19. - P. 5165-5173.
- [16] K. Ogawa / Two-photon absorbing molecules as potential materials for 3D optical memory / Ogawa K. // *Appl. Sci.* - V. 4. - P. 1-18.
- [17] Ultra-high density optical data storage in common transparent plastics / D.L.N. Kallepalli, A.M. Alshehri, D.T. Marquez, L. Andrzejewski, J.C. Scaiano, R. Bhardwaj // *Sci. Rep.* - V. 6. - P. 26163 (6 pp).
- [18] Abdollahi A. Stimuli-chromism of photoswitches in smart polymers: Recent advances and applications as chemosensors / A. Abdollahi, H. Roghani-Mamaqani, B. Razavi // *Prog. Polym. Sci.* - 2019. - V. 98. - P. 101149 (62 pp).
- [19] Light-, temperature-, and pH-responsive micellar assemblies of spiropyran-initiated amphiphilic block copolymers: Kinetics of photochromism, responsiveness, and smart drug delivery / B. Razavi, A. Abdollahi, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi //, *Mater. Sci. Eng. C.* - 2019. - V. 109. - P. 110524 (68 pp).



- [20] Cheng H. Recent advances in the use of photochromic dyes for photocontrol in biomedicine / H. Cheng, J. Yoon, H. Tian // *Coord. Chem. Rev.* - 2018. - V. 372, No 1. - P. 66-84 .
- [21] Computational design of a photocontrolled cytosine deaminase / K.M. Blacklock, B.J. Yachnin, G. A. Woolley, S.D. Khare // *J. Am. Chem. Soc.* - 2018. - V. 140, No 1. - P. 14-17.
- [22] Toward Photopharmacological antimicrobial chemotherapy using photoswitchable amidohydrolase inhibitors / C.E. Weston, A. Krämer, F. Colin, Ö. Yildiz, M.G.J. Baud, F.-J. Meyer-Almes, M.J. Fuchter // *ACS Infect. Dis.* - 2017. - V. 3, No 2. - P. 152-161.
- [23] Zhang J. Taking orders from light: progress in photochromic bio-materials / J. Zhang, J. Wang, H. Tian // *Mater. Horiz.* - 2014. - V. 1. - P. 169-184.
- [24] Higgins S. Photochromics – colourful molecular athletes / S. Higgins // *Chim. Oggi-Chem. Today.* - 2003. - V. 21. - P. 63-67.
- [25] Design, synthesis and photochromism studies of thienyl containing triarylethylene derivatives and their applications in real-time photoresponsive surfaces / L.Wang, T. Yu, Z. Xie, X. Chen, Z. Yang, Y. Zhang, M.P. Aldreda, Z. Chi // *J. Mater. Chem. C.* - , 2018. - V. 6. - P. 8832-8838.
- [26] Phenanthroline: a new electron acceptor model for the design and syntheses of photochromic compounds / Y. Li, Y.-Q. Wei, L.-Z. Cai, P.-X. Li, M.-S. Wang, G.-C. Guo // *Cryst. Growth Des.* - 2019. - V. 19, No 11. - P. 6023-6027.
- [27] Fiheya A. Designing efficient photochromic dithienylethene dyads / A. Fiheya, D. Jacquemin // *Chem. Sci.* - 2015. - V. 6. - P. 3495-3504.
- [28] Photochromic diarylethenes designed for surface deposition: from self-assembled monolayers to single molecules / J. Calupitan, O. Galangau, T. Nakashima, T. Kawai, G. Rapenne // *Chem. Plus Chem.* - 2019. - V. 84. - P. 1-15.
- [29] Negatively photochromic organic compounds: Exploring the dark side / S. Aiken, R.J.L. Edgar, C.D. Gabbutt, B.M. Heron, P.A. Hobson // *Dyes Pigm.* - 2018. - V. 149. - P. 92-121.

- [30] Yanai T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy // *Chem. Phys. Lett.* - 2004. - V. 393. - P. 51-57.
- [31] Jensen F. *Introduction to computational chemistry*, 2nd edition / F. Jensen. - Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2007. - 599 p.
- [32] Ramachandran, K.I. *Computational chemistry and molecular modeling principles and applications* / K.I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori. - New Delhi: Springer-Verlag GmbH, 2008. - 397 p.
- [33] Scuseria G.E. *Theory and application of computational chemistry: the first 40 years* / G.E. Scuseria, V.N. Staroverov. - Amsterdam: Elsevier, 2005. - 669 p.
- [34] Kovalenko O. Conformational states of the spiropyran molecule / O. Kovalenko, P. Kondratenko, Yu. Lopatkin // *Int.J.Photoenergy.* – 2015. – V. 2015 (7 pp). <http://dx.doi.org/10.1155/2015/161248>.
- [35] 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 (5 pp).
- [36] Merocyanine–spiropyran relaxation processes / O. Kovalenko, Yu. Lopatkin, P. Kondratenko, D. Belous // *Eur. Phys. J. D.* – 2018. – V. 72, № 20 (7 pp). <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80306-4>.
- [37] Kovalenko O. 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 (6 pp).
- [38] 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 (10 pp).
- [39] Kovalenko O. Why thermal isomerization of the chromic switch spiropyran-merocyanine 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 (11 pp).

- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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 2016). – Lviv, 2016. – P. 540.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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 2017). – Chernivtsi, 2017. – P. 487.

- [47] 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). – Sumy, 2017. – P. D15.
- [48] 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.
- [49] O.A. Kovalenko. Possible conditions of increasing the rate of the  $SPNH^+ \rightarrow MCOH^+$  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.
- [50] 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 2018). – Kyiv, 2018. – P.616.
- [51] 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 2019). – Lviv, 2019. – P. 556.
- [52] Кондратенко П.О. Релаксація електронного збудження в парі молекул спіропіран – мероціанін / Кондратенко П.О., Коваленко О.А., Лопаткін Ю.М. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка-2020» (Суми, 20-24 квітня 2020). – Суми, 2020. – С.42.
- [53] Reed M.A. Molecular-scale electronics / M.A.Reed // Proceedings of the IEEE. - 1999. - Vol.87, No 4. - P. 652-658.

- [54] Raymo F.M. Digital processing and communication with molecular switches / F.M. Raymo // *Adv. Mater.* - 2002. - Vol. 14, No. 6. - P. 401-414.
- [55] Carroll R.L., The genesis of molecular electronics / R.L. Carroll, Gorman C.B. // *Angew. Chem. Int. Edit.* - 2002. - Vol. 41, No. 23. - P. 4378-4400.  
On the Quantum Electrodynamics of Nanophotonic Systems / A. Gritsunov, I.
- [56] Bondarenko, A. Pashchenko, O. Babychenko, E. Odarenko // *Proceedings - 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering.* - 2020. - P. 15-20.
- [57] Whence Molecular Electronics? / A.H. Flood, J.F. Stoddart, D.W. Steuerman, J.R. Heath // *Science.* - 2004. - Vol. 306. - P. 2055-2056.
- [58] Weiss E.A. Molecules as wires: molecule-assisted movement of charge and energy / E.A. Weiss, M.R. Wasielewski, M.A. Ratner // *Top. Curr. Chem.* - 2005. - Vol. 257. - P. 103-133.
- [59] Tam I.W. An 11 nm molecular wire that switches electrochemically between an insulating and a fully conjugated conducting state / I.W. Tam, J. Yan, R. Breslow // *Org. Lett.* - 2006. - Vol. 8. - P. 183-185.
- [60] Ashwell G.J. Molecular rectification: self-assembled monolayers in which donor-( $\pi$ -bridge)-acceptor moieties are centrally located and symmetrically coupled to both gold electrodes / G.J. Ashwell, W.D. Tyrrell, A.J. Whittam // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - , «Vol. 126. - P. 7102-7110».
- [61] Metzger R.M. Unimolecular electrical rectifiers / R.M. Metzger // *Chem. Rev.* - 2003. - Vol. 103. - P. 3803-3834 .
- [62] Nanomechanical oscillations in a single-C<sub>60</sub> transistor / H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen // *Nature.* - 2000. - Vol. 407. - P. 57-60 .
- [63] Absence of strong gate effects in electrical measurements on phynelene-based conjugated molecules / J-O Lee, G. Lientschnig, F. Wiertz, M. Struijk, R. Janssen, R. Egberink, D. Reinhoudt, P. Hadley, C. Dekker // *Nano Lett.* - 2003. - Vol. 3. - P. 113-117.

- [64] Switching devices based on interlocked molecules / A.R. Pease, J.O. Jeppesen, J.F. Stoddart, Y. Luo, C.P. Collier, J.R. Heath // *Acc. Chem. Res.* - 2011. - Vol. 34. - P. 433-444 .
- [65] Versatile self-complexing compounds based on covalently linked donor-acceptor cyclophanes / Y. Liu, A.H. Flood, R.M. Moskowitz, J.F. Stoddart // *Chem. Eur. J.* - 2004. - Vol. 11. - P. 369-385.
- [66] Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing / T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G.Y. Tseng, C.L. Cheung, C.M. Lieber // *Science.* - 2000. - Vol. 289. - P. 94-97.
- [67] The molecule electrode interface in single-molecule transistors / H. Yu , Y. Luo , K. Beverly , J. Stoddart , H. Tseng, J. Heath // *Angew. Chem.* - 2003. - Vol. 42. - P.5706–5711.
- [68] Ghosh A. Gating of a molecular transistor: electrostatic and conformational / A. Ghosh, T. Rakshit , S. Datta // *Nano Lett.* - 2004. - Vol. 4. - P. 565–568.
- [69] Electrostatic modification of novel materials / C. Ahn, A. Bhattacharya, M. Di Ventura, J. Eckstein, C. Frisbie, M. Gershenson, A. Goldman, I. Inoue, J. Mannhart, A. Millis, A. Morpurgo, D. Natelson, and J-M. Triscone // *Rev. Mod. Phys.* - 2006. - Vol. 78, «P. 1185–1212».
- [70] Jin C. Controlling band alignment in molecular junctions: utilizing two-dimensional transition-metal dichalcogenides as electrodes for thermoelectric devices / C. Jin, G. Solomon // *J. Phys. Chem. C.* - 2018. - Vol. 122. - P. 14233–14239 .
- [71] Nanoscale molecular-switch crossbar circuits / Y. Chen, G. Jung, D. Ohlberg, X. Li, D. Stewart, J. Jeppesen, K. Nielsen, J. Stoddart and R. Williams // *Nanotechnology.* - 2003. - Vol. 14. - P. 462-468.
- [72] Papadopoulos T. Control of electron transport through Fano resonances in molecular wires / T. Papadopoulos, I. Grace, C. Lambert // *Phys. Rev. B.* - 2006. - Vol. 74. - P. 193306 (4 pp).
- [73] Conductance of a molecular junction / M.Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, J. Tour // *Science.* - 1997. - Vol. 278. - P. 252–254 .

- [74] Electronic transparency of a single C<sub>60</sub> molecule / C. Joachim, J. Gimzewski, R. Schlittler, C. Chavy // *Phys. Rev. Lett.* - 1995. - Vol. 74. - P. 2102–2105 .
- [75] Research update: molecular electronics: the single-molecule switch and transistor / K. Sotthewes, V. Geskin, R. Heimbuch, A. Kumar, H. Zandvliet // *APL Mater.* - 2004. - Vol. 2. - P. 010701.
- [76] Observation of molecular orbital gating / H. Song, Y. Kim, Y.H. Jang, H. Jeong, M.A. Reed, T. Lee // *Nature.* - 2009. - Vol. 462. - P. 1039-1043.
- [77] Carbon nanotubes as schottky barrier transistors / S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, P. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* - 2002. - Vol. 89. - P. 106801 (4 pp).
- [78] Ballistic carbon nanotube field-effect transistors / A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai // *Nature.* - 2003. - Vol. 424. - P. 654–657.
- [79] Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio // *Nature.* - 1996. - Vol. 382. - P. 54–56.
- [80] Ellenbogen J. Architectures for molecular electronic computers. I. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes // J. Ellenbogen, J. Love // *Proc. IEEE.* - 2000. - Vol. 88. - P. 386–426.
- [81] Aviram A. Molecular rectifiers / A. Aviram, M. Ratner // *Chem. Phys. Lett.* - 1974. - Vol. 29. - P. 277–283 .
- [82] Ng M. Molecular diodes based on conjugated diblock copolymers / M. Ng, D. Lee, L. Yu // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - Vol. 124. - P. 11862–11863
- [83] Liu R. Organometallic molecular rectification / R. Liu, S. Ke, W. Yang, H. Baranger // *J. Chem. Phys.* - 2006. - Vol. 124. - P. 1-6 .
- [84] Metzger R. Quo vadis, unimolecular electronics? / R. Metzger // *Nanoscale.* - 2018. - Vol. 10. - P. 10316–10332 .
- [85] Molecular rectifying diodes from self-assembly on silicon / S. Lenfant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume // *Nano Lett.* - 2003. - Vol. 3. - P. 741–746.
- [86] Vilan A. Molecular control over Au/GaAs diodes / A. Vilan, A. Shanzer, D. Cahen // *Nature.* - 2000. - Vol. 404. - P. 166–168 .

- [87] Oscillations up to 712 GHz in InAs/AISb diodes. / E. Brown, C. Parker, L. Mahoney, K. Molvar // *Society*. - 1991. - Vol. 58. - P. 2291–2293 .
- [88] Resonant tunneling diodes: models and properties / J. Sun, G. Haddad, P. Mazumder, J. Schulman // *Proc. IEEE*. - 1998. - Vol. 86. - P. 641–660.
- [89] Seminario J. Theoretical study of a molecular resonant tunneling diode / J. Seminario, A. Zacarias, J. Tour // *J. Am. Chem. Soc.* - 2000. - Vol. 122. - P. 3015–3020 .
- [90] Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device / J. Chen, M. Reed, A. Rawlett, J. Tour // *Science*. - 1999. - Vol. 286. - P. 1550–1551 .
- [91] Dragoman D. Terahertz oscillations in semiconducting carbon nanotube resonant-tunneling diodes / D.Dragoman, M. Dragoman // *Physica E*. - 2004. - Vol. 24. - P. 282–289.
- [92] Carbon nanotube—molecular resonant tunneling diode / R. Pandey, N. Bruque, K. Alam, R. Lake // *Phys. Status Solidi*. - 2006. - Vol. 203. - P. 5–7.
- [93] Bayram C. AlN/GaN double-barrier resonant tunneling diodes grown by metal–organic chemical vapor deposition / C. Bayram, Z. Vashaei, M. Razeghi // *Appl. Phys. Lett.* - 2010. - Vol. 96. - P. 2–5 .
- [94] Lindsey J. Molecules for charge-based information storage / J. Lindsey, D. Bocian // *Acc. Chem. Res.* -2011. - Vol. 44. - P. 638–650 .
- [95] Molecular memories based on a CMOS platform / W. Kuhr, A. Gallo, R. Manning, C. Rhodine // *MRS Bull.* -2004. - Vol. 29. - P. 838–842 .
- [96] Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation / Z. Liu, A. Yasserli, J. Lindsey, D. Bocian // *Science*. - 2003. - Vol. 302. - P. 1543–1545.
- [97] Porphyrins as molecular electronic components of functional devices / M. Jurow, A. Schuckman, J. Batteas, C. Drain // *Coord. Chem. Rev.* - 2010. - Vol. 254. - P. 2297–2310 .
- [98] Miller J. Electrochemical capacitors for energy management / J. Miller, P. Simon // *Science*. - 2008. - Vol. 321. - P. 651–652 .



- [99] On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes / C. Merlet, B. Rotenberg, P. Madden, P. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, M. Salanne // *Nat. Mater.* - 2012. - Vol. 11. - P. 306–310 .
- [100] Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor / C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, P. Gogotsi, P. Simon // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - Vol. 130. - P. 2730–2731.
- [101] A molecular memory device formed by HfO<sub>2</sub> encapsulation of redox-active molecules / Z. Chen, B. Lee, S. Sarkar, S. Gowda, V. Misra // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - Vol. 91. - P. 1-4 .
- [102] Chemically doped double-walled carbon nanotubes: cylindrical molecular capacitors / G. Chen, S. Bandow, E. Margine, C. Nisoli, A. Kolmogorov, V. Crespi, R. Gupta, G. Sumanasekera, S. Lijima, P. Eklund // *Phys. Rev. Lett.* - 2003. - Vol. 90. - P. 257403, p. (4 pp).
- [103] Madani M. The double wall boron nitride nanotube: nano-cylindrical capacitor / M. Madani, M. Monajjemi, H. Aghaei // *Orient. J. Chem.* - 2017. - Vol. 33. - P. 1213-1222.
- [104] Jansen L. Molecular theory of the dielectric constant / L. Jansen // *Phys. Rev.* - 1958. - Vol. 112. - P. 434-444 .
- [105] Wolf M. Reversible molecular switching at a metal surface: A case study of tetra- tert-butyl-azobenzene on Au(111) / M. Wolf, P. Tegeder // *Surf. Sci.* - 2009. - Vol. 603. - P. 1506–1517 .
- [106] Reversible photomechanical switching of individual engineered molecules at a metallic surface / M. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. Harvey, D. Strubbe, J. Fre'chet, D. Trauner, S. Louie, M. Crommie // *Phys. Rev. Lett.* - 2007. , № 99, p. 038301, 2007.
- [107] Yu Y. Photomechanics: directed bending of a polymer film by light / Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda // *Nature.* - 2003. - Vol. 425. - P. 145 (1 pp).
- [108] Qiu X. Mechanisms of reversible conformational transitions in a single molecule / X. Qiu, G. Nazin, W. Ho // *Phys. Rev. Lett.* - 2004.- Vol. 93. - P. 196806 (4 pp).

- [109] Electric field-induced isomerization of azobenzene by STM / M. Alemani, M. Peters, S. Hecht, K.-H. Rieder, F. Moresco, L. Grill // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128. - P. 14446–14447 .
- [110] Chiral switching by spontaneous conformational change in adsorbed organic molecules / S. Weigelt, C. Busse, L. Petersen, E. Rauls, B. Hammer, K. Gothelf, F. Besenbacherm, T. Linderoth // *Nat. Mater.* - 2006. - Vol. 5. - P. 112-117 .
- [111] Comparison of the carbonyl and nitrosyl complexes formed by adsorption of CO and NO on monolayers of iron phthalocyanine on Au(111) / C. Isvoranu, B. Wang, E. Ataman, J. Knudsen, K. Schulte, J. N. Andersen, M.-L. Bocquet, J. Schnadt // *J. Phys. Chem. C.* -, № 115, p. 24718–24727, 2011.
- [112] NO-induced reversible switching of the electronic interaction between a porphyrin-coordinated cobalt ion and a silver surface / K. Flechtner, A. Kretschmann, H.-P. Steinrück, J. Gottfried // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - Vol. 129. - P. 12110–12111 .
- [113] Rakow N. A colorimetric sensor array for odour visualization / N. Rakow, K. Suslick // *Nature.* - 2000. - Vol. 406. - P. 710–713.
- [114] Controlling spins in adsorbed molecules by a chemical switch / C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav // *Nat. Commun.* - 2010. - Vol. 1. - P. 61 (7 pp).
- [115] Enhanced catalytic activity of cobalt tetraphenylporphyrin on titanium dioxide by evacuation at elevated temperatures for intensifying the complex-support interaction / I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, K. Takeshita // *J. Phys. Chem.* - 1983. - Vol. 87., № 87, p. 1524–1529, 1983.
- [116] Reversible single spin control of individual magnetic molecule by hydrogen atom adsorption / L. Liu, K. Yang, Y. Jiang, B. Song, W. Xiao, L. Li, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, M. Ouyang, W. A. Hofer, A. H. Castro Neto, H.-J. Gao // *Sci. Rep.* - 2013. - Vol. 3. -, № 3, p. 1210 (5 pp), 2013.
- [117] Reversible change of the spin state in a manganese phthalocyanine by coordination of CO molecule / A. Stróżecka, M. Soriano, J. Pascual, J. Palacios // *Phys. Rev. Lett.* - 2012. - Vol. 109. - P. 147202 (5 pp).

- [118] Franke K. Competition of superconducting phenomena and Kondo screening at the nanoscale / K. Franke, G. Schulze, J. Pascual // *Science*. - 2011. - Vol. 332. - P. 940–944.
- [119] Molen S. Charge transport through molecular switches / S.J. van der Molen, P. Liljeroth // *J. Phys.: Condens. Matter*. - 2010. - Vol. 22. - P. 133001 (30 pp).
- [120] A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch / C. Collier, G. Mattersteig, E. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. Raymo, J. Stoddart, J. Heath // *Science*. - 2000. - Vol. 289. - P. 1172-1175.
- [121] Structures and Dynamics in Thiolated Diamantane Derivative Monolayers / Y.Y. Lopatina, V.I. Vorobyova, A.A. Fokin, P.R. Schreiner, A. A. Marchenko, and T.S. Zhuk // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – Vol. 123. - P. 27477-27482.
- [122] Liljeroth P. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules / P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer // *Science*. - 2007. - Vol. 317. - P. 1203-1206 .
- [123] Towards molecular spintronics / A. Rocha, V. Garcí'a-sua' rez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito // *Nat. Mater.* - 2005. - Vol. 4. - P. 335–339 .
- [124] Self-assembly of metal phthalocyanines on Pb(111) and Au(111) surfaces at submonolayer coverage / Y. Jiang, W. Xiao, L. Liu, L. Zhang, J. Lian, K. Yang, S. Du, H. Gao // *J. Phys. Chem. C*. - 2011. - Vol. 115. - P. 21750–21754.
- [125] Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules / J. Friedman, M. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo // *Phys. Rev. Lett.* - 1996. - Vol. 76. - P. 3830–3833 .
- [126] Quantum tunneling and quantum phase interference in a [Mn(II)2Mn(III)2] single-molecule magnet / L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clérac // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - Vol. 127. - P. 11311-11317.
- [127] Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors / J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruña, P.L. McEuen, D.C. Ralph // *Nature*. - 2002. - Vol. 417. - P. 722-725 .

- [128] Komeda T. Double-decker phthalocyanine complex: Scanning tunneling microscopy study of film formation and spin properties / T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita // *Prog. in Surf. Sci.* - 2014. - Vol. 89. - P. 127-160 .
- [129] Wu W. Conductance hysteresis and switching in a single-molecule junction / W. Wu, N. Ogawa, G. V. Nazin, W. Ho // *J. Phys. Chem. C.* - 2008. - Vol. 112. - P. 5241–5244 .
- [130] Controlling the charge state of individual gold adatoms / J. Repp, G. Meyer, F.E. Olsson, M. Persson // *Science.* - 2004. - Vol. 305. - P. 493-495.
- [131] Grinthal A. Adaptive all the way down: Building responsive materials from hierarchies of chemomechanical feedback / A. Grinthal, J. Aizenberg // *Chem. Soc. Rev.* - 2013. - Vol. 42. - P. 7072–7085 .
- [132] Roche C. Complex Adaptable Systems based on Self-Assembling Dendrimers and Dendrons: Toward Dynamic Materials / C. Roche, V. Percec // *Isr. J. Chem.* - 2013. - Vol. 53. - P. 30–44.
- [133] Dipole Assisted Photogated Switch in Spiropyran Grafted Polyaniline Nanowires / Y. Bardavid, I. Goykhman, D. Nozaki, G. Cuniberti, S. Yitzchaik // *J. Phys. Chem. C.* - 2011. - Vol. 115. - P. 3123–3128 .
- [134] Photochromism of Spiropyran–Cyclodextrin Inclusion Complexes on Au(111) / C. Elsässer, A. Vüllings, M. Karcher, P. Fumagalli // *J. Phys. Chem. C.* - 2009. - Vol. 113. - P. 19193-19198 .
- [135] Reversible photoregulation of the electrical conductivity of spiropyran-doped polyaniline for information recording and nondestructive processing / X. Guo, D. Zhang, Y. Gui, M. Wax, J. Li, Y.Q. Liu, D. Zhu // *Adv. Mater.* - 2004. - Vol. 16. - P. 636-640.
- [136] Electrochemical write and read functionality through oxidative dimerization of spiropyran self-assembled monolayers on gold / O. Ivashenko, J.T. van Herpt, B.L. Feringa, P. Rudolf, W.R. Browne // *J. Phys. Chem. C.* - 2013. - Vol. 117. - P. 18567-18577.
- [137] Dipole assisted photogated switch in spiropyran grafted polyaniline nanowires / Y. Bardavid, I. Goykhman, D. Nozaki, G. Cuniberti, S. Yitzchaik // *J. Phys. Chem. C.* - 2011. - Vol. 115. - P. 3123-3128.

- [138] Design, syntheses and photochromic properties of dithienylcyclopentene optical molecular switches / C. Yu, B. Hu, C. Liu, J. Li // *J. Phys. Org. Chem.* - 2017. - Vol. 30. - P. 3584 (7 pp).
- [139] Spiropyran as a reusable chemosensor for selective colorimetric detection of aromatic thiols / Y. Shiraishi, K. Yamamoto, S. Sumiya, T. Hirai // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - Vol. 16. - P. 12137-12142 .
- [140] Tuning sensory properties of triazole-conjugated spiropyrans: metal-ion selectivity and paper-based colorimetric detection of cyanide sensors / J. Lee, E.J. Choi, I. Kim, M. Lee, C. Satheeshkumar, C. Song // *Sensors.* - 2017. - Vol. 17, No 8. - P. 1816 (11, «pp»).
- [141] Smart photochromic gratings with switchable wettability realized by green-light interferometry / E. Mele, D. Pisignano, M. Varda, M. Farsari, G. Filippidis, C. Fotakis, A. Athanassiou, R. Cingolani // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - Vol. 88. - P. 203124 (4 p, «p»).
- [142] The balance between closed and open forms of spiropyrans in the solid state / C.B. Aakeroy, E.P. Hurley, J. Desper, M. Natali, A. Douglaw, S. Giordani // *Cryst.Eng.Comm.* - 2010. - Vol. 12. - P. 1027–1033 .
- [143] Recent progress in ferrocene- and azobenzene-based photoelectric responsive materials / X. Xia, H. Yu, L. Wang, Z. ul-Abdin // *RSC Adv.* - 2016. - Vol. 6. - P. 105296-105316.
- [144] Azobenzene photocontrol of peptides and proteins / R.J. Mart, R.K. Allemann // *Chem. Commun.* - 2016. - Vol. 52. - P. 12262-12277 .
- [145] Reversible chromism of spiropyran in the cavity of a flexible coordination cage / D. Samanta, D. Galaktionova, J. Gemen, L. Shimon, Y. Diskin-Posner, L. Avram, P. Kral, R. Klajn // *Nat. Commun.* - 2018. - Vol. 9. - P. 641 (9 pp).
- [146] Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials / R. Klajn // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - Vol. 43. - P. 148-184.
- [147] Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex / F.B.Miguez I.F. Reis, L.P. Dutra, I. Silva, T.Verano-Braga, J. Lopes, F. de Sousa // *Dyes Pigments.* - 2019. - Vol. 171. - P. 107757 (7 pp).

- [148] Comparing a photoinduced pericyclic ring opening and closure: differences in the excited state pathways / B. Heinz, S. Malkmus, S. Laimgruber, S. Dietrich, C. Schulz, K. Rueck-Braun, M. Braun, W. Zinth, P. Gilch // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - Vol. 129. -, «P. 8577–8584.».
- [149] Uni- and bi-directional light-induced switching of diarylethenes on gold nanoparticles / T. Kudernac, S.J. van der Molen, B.J. van Wees, B.L. Feringa // *Chem. Commun.* - 2006. - Vol. 34. - P. 3597–3599.
- [150] A building-block design for enhanced visible-light switching of diarylethenes / Z. Zhang, W. Wang, P. Jin, J. Xue, L. Sun, J. Huang, J. Zhang, H. Tian // *Nat. Commun.* - 2019. - Vol. 10. - P. 4232 (9 pp).
- [151] Stitzel S. LED switching of spiropyran-doped polymer films / S. Stitzel, R. Byrne, D. Diamond // *J. Mater. Sci.* - 2006. - Vol. 41. - P. 5841-5844.
- [152] Berkovic G. Spirogyrans and spirooxazines for memories and switches. G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss / *Chem. Rev.* - 2000. - Vol. 100. - P. 1741-1754.
- [153] Let spiropyran help polymers feel force! / M. Li, Q. Zhang, Y.N. Zhou, S. Zhu // *Prog. Polym. Sci.* - 2018. - Vol. 79. - P. 26-39.
- [154] Multi-responsive photo- and chemo-electrical single-molecule switches / N. Darwish, A.C. Aragonés, T. Darwish, S. Ciampi, I. Diez-Perez // *Nano Lett.* - 2014. - Vol. 14. - P. 7064-7070.
- [155] Temperature-controlled switchable photochromism in solid materials / A. Julia-Lopez, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, P. Gonzalez-Monje, J. Sedo, C. Roscini // *Angew. Chem.* - 2016. - Vol. 55. - P. 15044-15048 .
- [156] Moncelsi G. Photoswitchable Host-guest systems incorporating hemithioindigo and spiropyran units / G. Moncelsi, P. Ballester // *ChemPhotoChem.* - 2019. - Vol. 3. - P. 304-317 .
- [157] Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion / J. Wojtyk, A. Wasey, N. Xiao, P. Kazmaier, S. Hoz, C. Yu, R. Lemieux, E. Buncel // *J. Phys. Chem. A.* - 2007. - Vol. 111. - P. 2511–2516 .
- [158] Shiraishi Y. Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication // Y. Shiraishi,

- M. Itoh, T. Hirai // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - Vol. 12. - P. 13737–13745 .
- [159] Shiozaki H. Molecular orbital calculations for acid induced ring opening reaction of spiropyran/ H. Shiozaki // *Dyes Pigm.* - 1997. - Vol. 33. - P. 229-237.
- [160] Singh R. Energetic and structural properties of different conformations of merocyanine and its protonated forms / R. Singh, M. Böhmb, G. Balasubramanian // *Chem. Phys. Lett.* - Vol. 633. - P. 287-291 .
- [161] Ganesan R. Stabilization of merocyanine by protonation, charge, and external electric fields and effects on the isomerization of spiropyran: a computational study / R. Ganesan, F. Remacle // *Theor. Chem. Acc.* - 2012. - Vol. 131. - P. 1255 (13 pp).
- [162] Photoresponsive polypeptides. Photochromic and conformational behavior of spiropyran-containing poly(l-glutamate)s under acid conditions / A. Fissi, O. Pieroni, N. Angelini, F. Lenci // *Macromolecules.* - 1999. - Vol. 32. - P. 7116–7121 .
- [163] Giordani S. Photoinduced proton exchange between molecular switches / S. Giordani, M. Cejas, F. Raymo // *Tetrahedron.* - 2004. - Vol. 60. - P. 10973–10981.
- [164] Photoisomerization action spectroscopy: flicking the protonated merocyanine-spiropyran switch in the gas phase / P.B. Markworth, B.D. Adamson, N.J.A. Coughlan, L. Goerigk, E.J. Bieske // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2015. - Vol. 17, No 39. - P. 25676-25688 .
- [165] Foresman J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods, 2 edition / J.B. Foresman, Æ Frisch. - Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc. - 2015. - 302 p.
- [166] Gomez I. Efficient photochemical merocyanine-to-spiropyran ring closure mechanism through an extended conical intersection seam. A model CASSCF/CASPT2 study / I. Gomez, M. Reguero, M. Robb // *Phys. Chem. A.* - 2006. - Vol. 110, No 11. - P. 986-991.

- [167] Becker R.S. Photochromism of synthetic and naturally occurring 2H-chromenes and 2H-pyrans / R.S. Becker, J. Michl // *J. Am. Chem. Soc.* - 1966. - Vol. 88. - P. 5931-5933.
- [168] Блатов В.А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии / В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. - Самара: Универс-групп, 2005. - 32 p.
- [169] Блатов В.А. Неэмпирические расчетные методы квантовой химии / В.А. Блатов - Самара: Самарский университет, 1996. - 45с.
- [170] Photoswitched singlet energy transfer in a porphyrin–spiropyran dyad / J.L. Bahr, G. Kodis, L. de la Garza, S. Lin, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - Vol. 123, No 29. - P. 7124–7133 .
- [171]  $\pi$ -Cloud and non-bonding or H-bond connectivities in photochromic spiropyrans and their merocyanines sensed by  $^{13}\text{C}$  deuterium isotope shifts/ J. Hopley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2000. - Vol. 2, No 1. - P. 53-56 .
- [172] Proton exchange and isomerisation reactions of photochromic and reverse photochromic spiro-pyrans and their merocyanine forms / J. Hopley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W.O'Neil Parker, Jr // *Phys.Chem.Chem.Phys.* - 1999. - Vol. 1. - P. 3259-3267.
- [173] Wohl C.J. Excited-state dynamics of spiropyran-derived merocyanine isomers / C.J. Wohl, D. Kuciauskas // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. - Vol. 109, No 47. - P. 22186-22191.
- [174] Ring-closure and isomerization capabilities of spiropyran-derived merocyanine isomers / J. Buback, P. Nuernberger, M. Kullmann, F. Langhojer, R. Schmidt, F. Würthner, T. Brixner // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. - V. 115, №16. - P. 3924-3935.
- [175] Conformations of nitro-substituted spiropyran and merocyanine studied by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation / Y. Futami, M.L.S. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata // *Chem. Phys. Lett.* - 2003. - Vol. 370. - P. 460-468.



- [176] Minkin V. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds / V. Minkin // *Chem. Rev.* - 2004. - Vol. 104, №5. - P. 2751-2776.
- [177] Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение / В.А. Барачевский, Г.И. Лашков, В.А. Цехомский. - Москва: Химия, 1977. - 278 с.
- [178] Crano J.C. Organic photochromic and thermochromic compounds: volume 2: physicochemical studies, biological applications, and thermochromism / J.C. Crano, R.J. Guglielmetti. - New York: Plenum Publishing, 1999. - 473 p.
- [179] One- and two-photon absorption of a spiropyran–merocyanine system: experimental and theoretical studies / K. Matczyszyn, J. Olesiak-Banska, K. Nakatani, P. Yu, N.A. Murugan, R. Zalesny, A. Roztoczyńska, J. Bednarska, W. Bartkowiak, J. Kon // *J. Phys. Chem.*, «2015. - Vol. 119, № 4. - P. 1515-1522».
- [180] Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity / L. Florea, A. McKeon, D. Diamond, F. Benito-Lopez // *Langmuir.* - 2013. - Vol. 29. - P. 2790-2797.
- [181] Accidental degeneracy in the spiropyran radical cation: charge transfer between two orthogonal rings inducing ultra-efficient reactivity / D. Mendive-Tapia, L. Kortekaas, J.D. Steen, A. Perrier, B. Lasorne, W.R. Browne, D. Jacquemin // *Phys. Chem. Chem. P.*, «*Phys.* - 2016. - Vol. 18. - P. 31244-31253».
- [182] Giordani S. A switch in a cage with a memory / S. Giordani, F.M. Raymo // *Org. Lett.* - 2003. - Vol. 5, № 20. - P. 3559-3562.
- [183] Görner H. Photoprocesses in spiropyran-derived merocyanines: singlet versus triplet pathway / H. Görner, L.S. Atabekyan, A.K. Chibisov // *Chem. Phys. Lett.* - 1996. - Vol. 260. - P. 59-64.
- [184] Laser photolysis studies of nitrospiropyrans intramolecularly linked with a triplet quenching or sensitizing side group / T. Tamaki, M. Sakuragi, K. Ichimura, K. Aoki // *Chem. Phys. Lett.* - 1989. - Vol. 161. - P. 23-26.
- [185] Conical intersection mechanism for photochemical ring opening in benzospiryran compounds / P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb // *J. Am. Chem. Soc.* - 1997. - Vol. 119. - P. 10815-10820.
- [186] Ultrafast ring-opening/closing and deactivation channels for a model spiropyran–merocyanine system / M. Sanchez-Lozano, C.M. Estévez, J.

- Hermida-Ramón, L. Serrano-Andres // *J. Phys. Chem. A.* - 2011. - Vol. 115, №33. - P. 128-9138.
- [187] Roos B.O. *Advances in chemical physics: Ab Initio methods in quantum chemistry - II* / ed. K.P. Lawley, England: John Wiley & Sons, Ltd., 1987. - 588 p.
- [188] Spectroscopy analysis of spiropyran-merocyanine molecular transformation / R.D. Macuil, M.R. Lopez, A.O. Díaz, V.C. Pernas // *J. Phys.: Conf. Ser.* - 2009. - V.167. - P. 012038.
- [189] Sequential merocyanine product isomerization following femtosecond UV excitation of a spiropyran / A.K. Holm, O.F. Mohammed, M. Rini, E. Mukhtar, E.T. J. Nibbering, H. Fidder // *J. Phys. Chem. A.* - 2005. - V. 109. - P. 8962-8968.
- [190] Kovalenko O. Conformational states of the spiropyran molecule / O. Kovalenko, P.Kondratenko, Y. Lopatkin // *Int. J. Photoen.* - 2015. - Vol. 2015. - P. 161248 (7 pp).
- [191] Shiozaki H. Molecular orbital calculations for acid induced ring opening reaction of spiropyran / H. Shiozaki // *Dyes Pigments.* - 1997. - V. 33. - P. 229-237 .
- [192] Characterization of the thermal and photoinduced reactions of photochromic spiropyrans in aqueous solution / M. Hammarson, J.R. Nilsson, S. Li, T. Beke-Somfai, J. Andréasson // *J. Phys. Chem. B.* - 2013. - Vol. 117. - P. 13561 – 13571.
- [193] Bouchoux G. Gas-phase basicities of polyfunctional molecules. Part 1: Theory and methods / G. Bouchoux // *Mass. Spectrom. Rev.* - 2007. - Vol. 26. - P. 775–835.
- [194] Parr R.G. *Density functional theory of atoms and molecules* / R.G. Parr, W. Yang, New York, NY: Oxford University Press, 1989. - 333 p.
- [195] Chemical reactivity of quinclorac employing the HSAB local principle - Fukui function / L.H. Mendoza Huizar, C.H. Rios-Reyes, N.J. Olvera-Maturano, J. Robles, J.A. Rodriguez // *Open Chem.* - 2015. - Vol. 13. - P. 52-60.

- [196] A multiphilic descriptor for chemical reactivity and selectivity / J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, M. Elango, V. Subramanian, B.S. Krishnamoorthy, S. Gutierrez-Oliva, A. Toro-Labbé, D.R. Roy, P.K. Chattaraj // *J. Phys. Chem. A.* - 2007. - Vol. 111, № 37., P. 9130-9138.
- [197] Arulmoz S. Condensed Fukui function: dependency on atomic charges / S. Arulmoz, P. Koldaivel // *Mol. Phys.* - 1997. - V. 90. - P. 55-62.
- [198] Cioslowski J. Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities / J. Cioslowski, M. Martinov, S.T. Mixon // *J. Phys. Chem.* - 1993. - V. 97. - P. 10948–10951 .
- [199] Jensen F. Introduction to computational chemistry, 2nd edition / F. Jensen, Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2007. - 624 p.
- [200] López J.M. Theoretical study of chemistry reactivity and biological of cisplatin and some derivatives with anticancer activity / J.M. López, A. Ensuncho, J. Robles // *J. Inf. Technol.* - 2013. - Vol. 24. - P. 3-14.
- [201] Mendoza-Huizar L.H. Chemical reactivity of atrazine employing the Fukui function / L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes // *J.Mex.Chem.Soc.* - 2011. - Vol. 55. - P. 142-147.
- [202] Bultinck P. Negative Fukui functions: New insights based on electronegativity / P. Bultinck, R. Carbo-Dorca, W. Langenaeker // *J. Chem. Phys.* - 2003. - V. 118. - P. 4349-4356.
- [203] Yang W. Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis / W. Yang, R.G. Parr // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* - 1985. - V. 82. - P. 6723-6726.
- [204] Parr R.G. Electrophilicity Index / R.G. Parr, L.V. Szentpaly, S. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - Vol. 121. - P. 1922-1924.
- [205] Thermal reversion mechanism of n-functionalized merocyanines to spiropyran: A solvatochromic, solvatokinetic, and semiempirical study / J.T.C. Wojtyk, A. Wasey, P.M. Kazmaier, S. Hoz, E. Buncel // *J. Phys. Chem. A.* - 2000. - Vol. 104. - P. 9046–9055.

- [206] Computational study of the mechanism of the photochemical and thermal ring-opening/closure reactions and solvent dependence in spirooxazines / P.J. Castro, I. Gómez, M. Cossi, M. Reguero // *J. Phys. Chem. A.* - 2012. - Vol. 116. - P. 8148–8158.
- [207] Synthesis, photophysical, photochemical, and redox properties of nitrospiropyrans substituted with Ru or Os Tris(bipyridine) complexes / R. Jukes, B. Bozic, F. Hartl, P. Belser, L. De Cola // *Inorg. Chem.* - 2006. - Vol. 45. - P. 8326–8341.
- [208] A multiswitchable poly(terthiophene) bearing a spiropyran functionality: understanding photo- and electrochemical control / K. Wagner, R. Byrne, M. Zanoni, S. Gambhir, L. Dennany, R. Breukers, M. Higgins, P. Wagner, D. Diamond, G. Wallace, D. Officer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - Vol. 133. - P. 5453-5462.
- [209] A Multifunctional electro-optical molecular device. The photoelectrochemical behavior of spirobenzopyrans in dimethylformamide / J.F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* - 1995. - Vol. 99. - P. 32-39.
- [210] Hammett L.P. *Physical organic chemistry* / L.P. Hammett, New York: McGraw-Hill, 1970. - 420 p.
- [211] Кондратенко П.О. *Фотохімічна дія світла* / П.О. Кондратенко. - Київ: Київський університет, 2005. - 399 с.
- [212] Зефиров Н.С. *Химическая энциклопедия, т. 5* / Н.С. Зефиров. - Москва: Большая российская энциклопедия, 1998. - 782 с.
- [213] *Таблицы физических величин* / Под ред. И.К. Кикоина. - Москва: Атомиздат, 1976. - 1009 с.

## ДОДАТОК А

### 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, № 1. <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. O. Kovalenko. 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. Потенціальна 3D-поверхність молекули спіропірана / **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). – Sumy, 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  $SPNH^+ \rightarrow MCOH^+$  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.