

УДК 539.2

№ держреєстрації 0116U002955

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
40007, м.Суми, вул. Римського-Корсакова,2
тел.(0542)33-40-49 факс (0542) 33-40-58
e-mail: info@nis.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, професор
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

**ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ
КВАНТОВО-МЕХАНІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В
ОРГАНІЧНИХ СИСТЕМАХ**

(остаточний)

Керівник НДР,

д-р фіз.-мат.наук, професор

Ю.М. Лопаткін

2018

Рукопис закінчено 21 грудня 2018 року

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол № 4 від
27.12.2018 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д.ф.-м.н., професор		Ю.М. Лопаткін (вступ, висновки, розділ 3)
К.ф.-м.н., старший викладач		А.М. Вітренко (розділ 1, підрозділ 3.1.2)
К.ф.-м.н. доцент		Ю.А. Зимак (підрозділ 2.1.1)
Зав. лаб.		Хмаренко А.М. (перелік посилань, підрозділ 3.1.3)
Асп.		Коваленко О.А. (розділ 4)
Асп.		Малашенко А.Г. (розділи 2)

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 Методи досліджень	9
2 Дослідження фізичних процесів в молекулярних структурах	
на основі пероксидів	19
2.1 Елемент пам'яті на основі молекул пероксидів	19
2.1.1 Об'єкт і метод дослідження.....	20
2.1.2 Результати досліджень симетричних та несиметричних	
молекул	21
2.2 Модель молекулярного перемикача на основі молекули	
пероксиду водню	28
2.2.1 Об'єкт і метод дослідження	29
2.2.2 Результати досліджень	30
3 Дослідження фізичних процесів в молекулярних структурах	
на основі дифенілів	34
3.1 Молекулярний прототип транзистора на основі заміщених	
дифенілу	34
3.1.1 Квантово-механічний метод, який використовувався	
у дослідженнях	35
3.1.2 Математична модель об'єктів дослідження.....	37
3.1.3 Методи визначення орієнтації електричного поля.....	39
3.1.4 Результати проведених досліджень.....	40
4 Дослідження молекулярного прототипу перемикача на основі	
молекули спіропірану	46
4.1 Конформаційні перетворення в молекулі спіропірана	49
4.2 Процеси релаксації мероціаніна	60
4.3 Траєкторія трансформації молекули спіропірана в	
мероціанін при протонуванні	66
4.4 Роль зарядового стану молекули і зовнішнього електричного	
поля в функціонуванні молекулярних перемикачів на основі	

молекули спіропірана	72
ВИСНОВКИ.....	82
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	84

РЕФЕРАТ

МОЛЕТРОНІКА, ПЕРЕМИКАЧ, МОЛЕКУЛЯРНИЙ ТРАНЗИСТОР, ЕЛЕМЕНТ ПАМ'ЯТИ

Звіт про НДР: 90 с., 34 рис., 9 таблиць, 73 джерела.

Мета роботи – проведення досліджень фізичних процесів в молекулярних структурах, які мають властивості, необхідні у випадках використання молекул у ролі перемикачів, транзисторів або інших електронних елементів комп'ютерів майбутнього, а також пошук структур, які в результаті самоорганізації набувають необхідні досліднику властивості. При цьому зменшення їх розмірів може призводити до появи нових властивостей або функцій..

Досліджено спектр поглинання, величина хімічного зв'язку, розподіл зарядів. Виявлена суттєва залежність виду потенціальної поверхні молекули і висоти бар'єру від величини електричного поля, від якої дозволяє розглядати молекулу пероксиду водню в якості моделі електронного перемикача, а також елемента пам'яті, що може становити інтерес для молекулярної електроніки. Реалізується можливість керування кутом між фенільними фрагментами молекули дифенілу в електричному полі, що суттєво підвищує можливість використання молекули дифенілу як польового транзистора. Показано, що приєднання атома водню до атома азоту в молекулі мероціанина розриває π -електронну систему, а отже і припиняє провідність молекули уздовж довгої осі. Запропоновано механізм трансформації спіропірана в мероціанін через протонування по атому кисню. Для темного стирання записаної інформації потрібно підвищувати температуру елемента пам'яті. Проведення теоретичних і експериментальних досліджень впливу зовнішнього однорідного електричного поля на конформацію молекул заміщених дифенілу показало, що зовнішнє електричне поле впливаючи на транспорт електрону через молекулу не змінює структури молекули, що дозволяє використовувати отримані дані для створення елементів молетроніки.

Отримані результати дозволять проводити цілеспрямований пошук інших можливостей для створення електронних схем.

ВСТУП

Одним із завдань сучасної нанофізики і зокрема даної роботи, є створення молекулярних структур, що володіють новими фізичними властивостями, а також пошук структур, які в результаті самоорганізації набувають необхідні досліднику властивості. При цьому зменшення їх розмірів може призводити до появи нових властивостей або функцій і не повинно призводити до втрати наявних.

Як елементи пам'яті може використовуватися будь-який тип пристроїв, що володіє достатнім швидкодією, масштабованість і надійністю для забезпечення роботи процесора і інших швидких компонентів комп'ютера. Ці пристрої можуть містити елементи, здатні змінювати свій опір в залежності від величини пропущеного через них струму, змінювати фазовий стан речовини з кристалічного на аморфний і назад, змінювати дипольний момент під впливом температури і зовнішнього електричного поля (сегнетоелектричеські осередки пам'яті FRAM) [1-9] і т.д. Тому бурхливий розвиток елементної бази сучасних комп'ютерів ставить нові завдання мініатюризації елементної бази шляхом створення елементів пам'яті, перемикачів, транзисторів і т.п. з використанням окремих молекул.

Роботи в цій галузі можуть призвести до досягнення кінцевої мініатюризації елементів обчислювальної техніки. Вони спрямовані в основному на вивчення перенесення електрона через одну молекулу, закріплену між двома електродами. Потік електронів через таку конструкцію залежить не тільки від умов на контактах, а й від структури молекулярних орбіталей, відповідальних за перенесення електрона.

В даний час ведуться інтенсивні пошуки можливостей для створення електронних схем, які використовують молекулярні елементи в ролі перемикачів, транзисторів і т.д. Оскільки важливо створити стабільні молекулярні пристрої, потрібно використовувати тільки конформаційні перетворення в стабільних молекулах.

Дана робота присвячена дослідженню фізичних процесів в молекулярних

структурах, які мають властивості, необхідні у випадках використання молекул у ролі перемикачів, транзисторів або інших електронних елементів комп'ютерів майбутнього.

1 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У ході досліджень були використані напівемпіричні методи, такі як AM1 та MNDO/d за допомогою програмного комплексу для квантово-механічних розрахунків HyperChem 8.0.6. [10,11]

Квантово-хімічні методи в основі яких лежить наближене вирішення рівняння Шредінгера $H\Psi = E\Psi$ (де Ψ - це повноелектронна хвильова функція системи, побудована з атомних орбіталей, $-E$ повна енергія системи, а $H = T + V$ - гамільтоніан системи, що складається з суми операторів кінетичної T і V потенційної енергій) для молекул і їх фрагментів. Це дозволяє отримувати інформацію про їх спектроскопічні і деякі термодинамічні характеристики такі як теплота утворення. Зараз в квантовій хімії найбільшого поширення набули різні варіанти методу Хартрі-Фока (див., наприклад, [12-14]).

У цьому методі хвильова функція системи електронів і ядер, повністю описує їх стан, представлена у вигляді детермінанта $|\Psi_i(j)|$, який складено з окремих молекулярних орбіталей системи $\Psi_i(j)$. Самі ж молекулярні орбіталі $\Psi_i(j) = \sum_k c_{ik} \varphi_k(j)$ представляються у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей φ_k , отриманих раніше для електронів, що знаходяться на атомах, з яких складається об'єкт, що вивчається. Коефіцієнти c_{ik} описують вклади k -тих атомних орбіталей в i -ту молекулярну орбіталь. Метод Хартрі-Фока називають методом МО ЛКАО (молекулярні орбіталі - лінійна комбінація атомних орбіталей). Переважна більшість версій методу МО ЛКАО є варіаційними, де рішення вважається знайденим тоді, коли отримана мінімальна енергія системи. Ця особливість, зокрема, дозволяє шукати рівноважну атомну структуру молекулярних об'єктів: для неї енергія системи повинна бути мінімальна.

Метод Хартрі-Фока дає рішення рівняння Шредінгера в якому електрон-електронну взаємодію замінено взаємодією кожного електрона з полем, що генерується всіма іншими електронами.

На відміну від молекулярно-механічних і напівемпіричних методів, неемпіричний (ab initio) метод Хартрі-Фока не вимагає для проведення

розрахунків знання будь-яких емпіричних параметрів, наприклад - сили і довжини окремих зв'язків, значень інтегралів перекривання та інш. Будь-який набір одноелектронних хвильових функцій може служити базовим набором (або просто - базисом) для ЛКАО наближення, але добре визначений базис буде передбачати електронні властивості системи з використанням набагато більшого числа членів, ніж, погано визначений. В даний час в розрахунках, як правило, використовуються валентно-розщеплені базиси типу 3-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, в яких, зокрема, можуть використовуватися одна або дві поляризаційні d-орбіталі (відповідні базисні набори із зірочкою). У валентно-розщеплених базисах кожна орбіталь слетеровського типу представляється у вигляді суперпозиції набору гаусових орбіталей з різними показниками експонент, що дозволяє більш гнучко описувати електронну структуру молекул в області хімічного зв'язку. Поляризаційні d-орбіталі дозволяють значно підвищувати якість проведених розрахунків. Отже, вибір найбільш підходящого базисного набору в *ab initio* розрахунку є критичним для точності і обґрунтованості результатів.

Теорія функціонала щільності (Density Functional Theory, DFT), полягає в тому, що енергія електронної системи однозначно визначається електронною щільністю, при цьому не відбувається пошуку хвильової функції, а визначається електронна щільність системи, яка залежить від трьох просторових координат і знаходиться функціонал, який пов'язує електронну щільність з енергією системи [15].

Для окремих класів хімічних сполук (в основному органічних) точність розрахунку деяких характеристик молекул напівемпіричними методами може виявитися не нижче і навіть вище, ніж методами *ab initio* [16]. Це пов'язано з тим, що параметризація напівемпіричних методів проводиться за експериментальними значеннями певних характеристик реальних речовин і, природно, ці значення відтворюються з високою точністю.

Але навіть якщо напівемпіричні методи часто поступаються методам, подібним *ab initio* або DFT, вони можуть бути корисні в багатьох ситуаціях, в тому числі для виявлення і розуміння властивостей з'єднань і тенденції розвитку

процесів, а також там, де якісного розуміння властивостей досить [17].

Напівемпіричні розрахунки виявилися найбільш успішними в описаннях органічної хімії, де тільки кілька елементів широко використовуються і молекули середнього розміру.

У нашому випадку ми виходили з того, що нам важливі були не абсолютні значення, а відносні зміни. Крім того, попередньо методи апробувалися на вже відомих експериментальних результатах.

В кожному окремому випадку для своїх молекул треба брати якийсь експериментальний результат і перевіряти його розрахунками різними методами, і цим обґрунтувати вибір потрібного методу. Перш, ніж застосовувати той чи інший метод, досліджується, який з них дає найбільш достовірні результати, тобто близькі до експериментальних. Для наших органічних молекул таких розмірів DFT зовсім не потрібен і навіть шкідливий.

Дійсно, для малих молекул краще, може бути, *ab initio*, але вже точно не DFT. У статті [15] проведено дослідження застосування різних методів. Незважаючи на велику різноманітність квантово-хімічних методів жоден з них в даний час не дозволяє кількісно описувати, наприклад, електронну афінність амінокислот [18]. Як показали розрахунки, напівемпіричний метод PM3, за рахунок параметризації методу, найбільш адекватний при описі саме органічної частини, тоді як для опису електронної афінності самого гема потрібне використання більш складних, але і більш якісних DFT-підходів, що дозволяють описувати електронну афінність для d-елементів .

Подібний підхід врахований також тут [19].

Серед наближених методів розрахунку енергетичних спектрів молекули метод Хартрі-Фока [20]. самоузгодженого поля (ССП) є оптимальним для вирішення даного роду завдань, так як розрахунок одночасткових електронних енергетичних спектрів молекул проводиться з перших принципів. У порівнянні з широко використовуваним зараз методом теорії функціонала щільності (DFT) [21]. Метод Хартрі-Фока має ряд визначальних переваг. Кожен з них має як свої недоліки, так і переваги, які можна використовувати.

Метод Хартрі-Фока дає більш точний опис геометрії (довжин і кутів зв'язків) системи і досить точні значення різниці енергій - з точністю до 0.1 еВ. І що важливо, він дозволяє розраховувати молекули розміром тільки до порядку -100 атомів (наприклад, [22] в той час як методи DFT дозволяють проводити розрахунки для більших систем.

Теорія DFT бере свій початок з теорії твердого тіла, в той час як Хартрі-Фока, дуже добре працює для атомів і молекул, базується тільки на квантовій хімії. До недоліку DFT можна віднести те, що результати залежать від конкретного вибору обмінного кореляційного потенціалу, а за формалізмом функціоналу електронної густини, істотно спрощує рішення рівняння Шредінгера для системи, втрачається фізичний зміст одержуваних у результаті одночасткових хвильових функцій. DFT менш точний при розрахунку основних станів. Також добре відомо, що величина енергетичної щілини HOMO-LUMO зазвичай виявляється недооціненою при розрахунку методами DFT і що, зокрема, впливає на оцінку провідності в заснованих на DFT розрахунках.

Очевидно, що DFT є набагато швидшим в порівнянні з Хартрі-Фоком для великих молекул. Однак їх точність і збіжність не гарантована для всіх видів систем. Тобто метод DFT і був створений через довгого рахунку і тому і розрахунки були зведені до електронної щільності, тому що це добре рахувати для кристалів, тобто метод DFT адекватний для молекул з числом атомів більше 100. Часто DFT дає навіть найбільш далекий результат по порівняно з експериментом [15].

Таким чином, з огляду на все це, для розглянутих в нашій статті молекул метод DFT не використовується свідомо саме з цієї причини. Оскільки метод DFT, з огляду на його від початку іншого призначення і оскільки наша перевірка показала, що результати з експериментальними істотно не збігаються, нам ніяк не підходить.

Ці методи вважаються одними з найвідоміших, в ньому використовується приближення NDDO: одноелектронні інтеграли параметризовані за атомними спектрами (т.зв. параметри Оларія), для розрахунку двоелектронних інтегралів

використовується метод, заснований на мультипольного розкладанні двоелектронних інтегралів. Як підгонні параметри розглядаються орбітальні експоненти, коефіцієнти електронно-ядерних інтегралів (т.зв. резонансні інтеграли), і коефіцієнти атомного відштовхування. У схемах AM1 для правильного опису воднево-зв'язаних систем до енергії основного відштовхування додатково додані декілька членів, що залежать від відстані між атомами як від функції Гауса ($\sim \exp(-Ar^2)$). Таким чином, відштовхування основів в цій схемі є одним з найбільш ретельно відкаліброваних взаємодій і вимагає досить великого числа додаткових параметрів. Це призводить до значного підвищення точності, але водночас викликає критику з боку тих, хто вважає, що такий спосіб параметризації робить квантово-механічний метод подібним до методів молекулярної механіки, тобто до схем, в яких міжатомні взаємодії параметризовані емпіричними формулами без уваги до того, який фізичний зміст закладений у використовуваних параметрах.

Параметри методу AM1 ретельно підібрані за експериментальними даними, що включають довжини зв'язку, валентні і двогранні кути, ентальпії утворення, дипольні моменти і потенціали іонізації молекул. Все це призводить до того, що точність цих розрахункових схем значно вища за їх попередників, практично для всіх розглянутих величин. Важливою перевагою методу є те, що він дозволяє отримати ентальпію утворення речовини в ідеально-газовому стані, що досягається включенням в набір параметрів експериментальних енергій атомізації. Характерна величина помилки при розрахунку ентальпій утворення становить 4-5 ккал/моль, що гірше, ніж результати сучасних високоточних методів *ab initio*, але цілком достатньо для напівкількісних оцінок, особливо у випадку молекул середнього та великого розміру, неемпіричні розрахунки яких неможливі. Геометрія молекул також добре відтворюється, особливо у випадку органічних сполук, які були включені в набір реперних сполук при параметризації. Так, довжини зв'язку вуглеводнів відтворюються з точністю декількох тисячних ангстрема, валентні кути – 1-2 градуси. Типова помилка при розрахунку потенціалів іонізації – кілька десятих електрон-вольта, що становить

зазвичай не більше 10% від експериментальної величини. Слід зазначити, що метод АМ1 спеціально параметризований для опису систем з водневими зв'язками і донорно-акцепторних комплексів (ці системи були включені в реперні набори при оптимізації параметрів).

Найбільш важлива перевага напівемпіричних методів – їх висока обчислювальна ефективність, причому час розрахунку часто в десятки і сотні разів менший, ніж у випадку неемпіричних методів і навіть ТФП. Це дозволяє проводити розрахунки дуже великих молекул, таких як білки, нуклеїнові кислоти, фрагменти поверхні твердого тіла, краплі рідини.

Для опису молекули часто застосовують математичне моделювання. Математичною моделлю називається спрощений математичний опис системи, в якому виключені незначні і складні деталі і враховуються тільки головні властивості модельованого об'єкта.

Особливістю моделей, що використовуються при моделюванні молекулярних систем, є неможливість їх точного аналітичного рішення. На відміну від багатьох простих математичних моделей, моделі молекулярних систем можуть бути вирішені точно тільки для тривіальних систем, (наприклад, атома Н, молекулярного іона водню). Для всіх практично значущих хімічних систем рішення відповідних електронних рівнянь можливо тільки наближено. При цьому точність такого рішення визначається не тільки фізичними ефектами, закладеними в математичну модель, але й способом вирішення рівняння.

Однією з найбільш поширених моделей ізольованою молекули є нерелятивістське стаціонарне багатоелектронне рівняння Шредінгера в наближенні Борна-Оппенгеймера:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

де $\Psi(\mathbf{r})$ – хвильова функція, що залежить явно від координат всіх електронів \mathbf{r} і не залежить від координат ядер; \hat{H} – нерелятивістський гамільтоніан молекули.

Проте 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 σ . Нехай окремий (наприклад, ізольований) електрон описується хвильовою функцією φ :

$$\varphi = \varphi(r_i, \sigma_i) \quad (1.2)$$

Тут r_i - просторові (наприклад, Декартові) координати електрона i , σ_i - його спінова змінна.

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

$$\varphi(r, \sigma) = \varphi(r) * \eta_\xi(\sigma) \quad (1.3)$$

Тут $\eta_\xi(\sigma)$ - спінова хвильова функція електрона зі спіном ξ , тобто хвильова функція, що визначає ймовірність виявити даний електрон зі спіном $\sigma = \xi$.

З урахуванням зроблених позначень, хвильова функція молекули залежить тепер не просто від просторових, але і від спінових змінних і стаціонарне рівняння Шредінгера (1.1) слід записати у вигляді:

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (1.4)$$

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

З урахуванням зазначених вище особливостей моделі гамільтоніан молекули \hat{H} включає тільки три члена: кінетичну енергію електронів, тяжіння електронів до ядер атомів й відштовхування електронів між собою. Тоді гамільтоніан молекули є сума двох членів

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{G} \quad (1.5)$$

де \hat{h} - одноелектронна частина, що явля собою суму кінетичної енергії електронів і потенційної енергії тяжіння до ядра:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (1.6)$$

(Тут використовується атомна система одиниць, в якій наведена постійна 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^2 - оператор Лапласа, що діє на хвильову функцію ψ :

$$\nabla_i^2 = \frac{\delta^2}{\delta x_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta y_i^2} + \frac{\delta^2}{\delta z_i^2} \quad (1.7)$$

Двоелектронна частина гамільтоніана молекули є енергія кулонівського відштовхування електронів між собою:

$$\hat{G} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, (j \neq i)}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.8)$$

Тут індекси i нумерують електрони з просторовими координатами i , причому межі підсумовування вибрані так, щоб врахувати взаємодії між усіма парами електронів і уникнути подвійного обліку між електронної взаємодій.

Важливе наближення, що дозволяє значно спростити рівняння (1.4), було запропоновано англійським фізиком Д. Хартрі. Припустимо, що багатоелектронна хвильова функція являє собою функцію, що залежать від координат тільки одного електрона:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i) \quad (1.9)$$

Ідея Хартрі полягала в тому, щоб знайти такі одноелектронні функції, які будуть описувати рух електронів в якомусь усередненому полі, створюваному іншими електронами.

Функція (1.9) володіє ще одним, набагато більш серйозним недоліком: вона не підкоряється фундаментальному закону квантової механіки - принципу Паулі, який свідчить, що хвильова функція, що описує стан електронів, повинна міняти знак при перестановці координат будь-яких двох електронів. Легко перевірити, що якщо ми поміняємо місцями координати двох будь-яких електронів в (1.9), хвильова функція зміниться, але зовсім не обов'язково, що вона просто поміняє знак.

Вихід з цієї ситуації був запропонований радянським фізиком В.А. Фоком і одночасно американським фізиком Дж. Слейтером: необхідно подіяти на функцію (1.9) спеціальним оператором (т.зв. оператором антисиметризації), який

перетворює будь-яку функцію в антисиметричну щодо перестановки двох електронів:

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \hat{A} \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i) = \sum_{k=1}^{N!} P(k) \prod_{i=1}^N \varphi_i(q_i(k)) \quad (1.10)$$

Тут індекс k нумерує підстановки номерів електронів $i = j(k)$, де $j(k)$, - номер, який отримує електрон після підстановки; $P(k)$ - парність перестановки. Вона дорівнює -1 , якщо підстановка зводиться до непарного числа перестановок пар електронів, і 1 , якщо до парним.

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

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) \dots & \varphi_2(q_N) \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (1.11)$$

У відповідності з фізичним змістом хвильової функції на функцію (1.11) має бути накладено ще одна фізична умова - умова нормування:

$$\int \dots \int |\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1 \quad (1.12)$$

яке означає, що ймовірність виявити будь-який з електронів молекули у всьому просторі з будь-яким спіном дорівнює 1 . Припустимо, що для будь-яких двох одноелектронних функцій виконується вимога ортонормованості (що не змінює спільності міркувань, оскільки будь хвильова функція визначена з точністю до постійного множника):

$$\int \dots \int |\psi(q_i)|^2 dq_i = 1 \quad (1.13)$$

З урахуванням вимог (1.12) і (1.13), N -електронний хвильова функція повинна мати нормуючий множник $(N!)^{-\frac{1}{2}}$

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) \dots & \varphi_2(q_N) \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

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

$$\varphi_i(r) = \sum_{j=1}^m c_{ij} \chi_j(r) \quad (1.15)$$

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

У даній матричній математичній моделі геометричні параметри визначаються шляхом послідовного завдання, так званих, внутрішніх координат атомів, тобто довжин зв'язків, валентних і двогранних кутів. Дана матриця визначає тільки тип атомів і їх взаємне розташування в просторі.

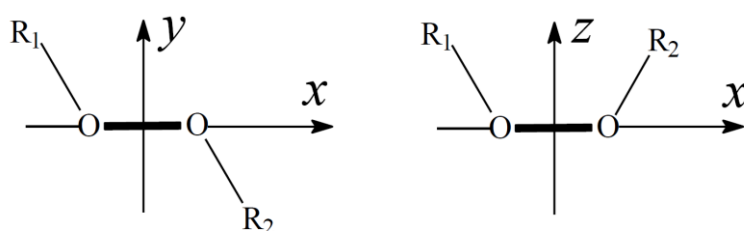
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В МОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДІВ

Розвиток комп'ютерної техніки і мініатюризація її елементів вже поставили питання про можливість використання окремих молекул як елементів інтегральних схем. Це зумовило появу низки наукових досліджень, направлених на вивчення властивостей молекул, які можна було б використати для виготовлення молекулярних елементів пам'яті, перемикачів, транзисторів тощо [23-27]. Крім того, в кожному конкретному випадку потрібно знайти методи зовнішнього впливу на вказані елементи, які б привели до потрібного результату.

Щоб забезпечити надійну роботу елемента, керуючий вплив має безвідмовно переводити молекулу в потрібний стан. У зв'язку з цим, необхідно підбирати такі молекули, які мають не менше двох добре помітних стійких станів з досить тривалим часом життя. Ці молекули повинні бути добре керованими для можливого переведення їх в будь-який з двох чітко визначених станів системи.

2.1 Елемент пам'яті на основі молекули пероксиду

В серії наукових праць авторів [28, 29] було показано, що енергетична структура пероксидів з загальною формулою молекули (в двох проекціях)



характеризуються двоюмною потенціальною поверхнею при зміні величини двогранного кута $R_1-O-O-R_2$. При цьому перехід від однієї потенціальної ями до іншої може супроводжуватись зміною напрямку дипольного моменту молекули на протилежний. Використання таких молекул в інтегральних схемах вимагає надійної фіксації напрямку дипольного моменту молекули і регульованого

перемикання цього напрямку. Крім того, пероксиди являються оптично активними молекулами і перехід від однієї потенціальної ями до іншої супроводжується зміною знаку оптичної активності.

У зв'язку з цим в даній публікації автори вивчали можливість взаємоперетворень між двома конфігураціями в цих молекулах, поміщених в зовнішнє електричне поле, з метою розробки рекомендацій щодо створення молекулярного перемикача.

Мета даного дослідження з'ясувати, за яких умов, які утворюються конфігурації або конформації молекули, найбільш сприятливі для виконання нею задуманої дослідником завдання.

2.1.1 Об'єкт і метод дослідження

Для проведення досліджень вибрано клас молекул пероксиду з різними замісниками R_1 і R_2 , природа яких варіювалася. Найпростішою молекулою із вказаного класу є перекис водню H_2O_2 . Як замісники використовувалися молекулярні фрагменти чи окремі атоми, перелік яких наведено в табл. 1. Геометрична структура молекули пероксиду зумовлена структурою молекулярних орбіталей молекули O_2 . Атом кисню має електронну структуру $(2s)^2(2p_z)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$. Отже, основним станом атома кисню є триплетний стан. Утворення молекули O_2 зумовлює електронну структуру: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_{pz})^2(\pi_{px})^2(\pi_{py})^2(*\pi_{px})^1(*\pi_{py})^1$. Оскільки енергія електронів, локалізованих на i - молекулярних орбіталях, однакова, то енергетично вигідним є стан, при якому електрони на цих орбіталях розпаровані. Тому основним станом молекули є триплетний стан. Приєднання замісників до молекули O_2 приводить до локалізації зв'язків. Тому один замісник створює зв'язок з орбіталлю одного атома p_x^* , а другий зв'язок p_y^* з орбіталлю другого атома кисню. Таким чином, слід очікувати, що двогранний кут в молекулі пероксиду буде рівним 90° . Таким же повинен бути кут R-O-O. Молекула пероксиду була візуалізована за допомогою комплексного програмного продукту для молекулярного моделювання HyperChem 8.0. Він включає в себе програми, що реалізують методи молекулярної

механіки, квантової хімії та молекулярної динаміки. У даному продукті реалізовані ряд напівемпіричних методів, зокрема, методи MNDO, MNDO/d, AM1, PM3 тощо. Даний пакет призначений в першу чергу для вирішення обчислювальних задач комп'ютерної хімії та нанofізики. Крім того, для підвищення точності розрахунків використовувався метод DFT. Проте, виявилось, що використання програмного пакету HyperChem 8.0 дозволяє значно швидше отримати результати, які практично не поступаються перед результатами, отриманими з допомогою методу DFT. Тому метод DFT використовувався лише для контролю за якістю отриманих з допомогою методу AM1 результатів.

2.1.2 Результати досліджень

Варто вказати, що наведені в літературі експериментальні дані щодо перекису водню стосуються в основному його водних розчинів. При цьому специфічна взаємодія між молекулами H_2O_2 і молекулами розчинника суттєво впливає на геометричну структуру молекул пероксиду. Крім того, важливу роль в поведінці водних розчинів перекису водню грають неконтрольовані домішки, які виконують роль каталізаторів розпаду H_2O_2 . У зв'язку з цим, незважаючи на важливість молекул перекису водню і широке використання його в різних технологіях [37], ця молекула до цього часу залишається недостатньо вивченою. Зокрема, не вивчена її енергетична структура, конформні перетворення, непереконливо пояснена причина дисоціації молекули тощо. Аналіз результатів розрахунку, представлених в табл. 2.1, показує, що в багатьох випадках для вільних молекул величина двогранного кута наближається до 90° .

У випадку H_2O_2 величина обох відзначених кутів значно відрізняється від 90° внаслідок кулонівського відштовхування між замісниками (128° для двогранного кута і 106° для кута HOO). На атомах водню локалізований заряд 0,226e. Дипольний момент направлений вздовж перпендикуляру до O-O - зв'язку від його середини по бісектрисі між напрямками H-O - зв'язків, перенесених на середину O-O - зв'язку.

Таблиця 2.1 – Параметри заміщених молекул пероксиду в газовій фазі

№ молекули	R1	R2	Двогранний кут, град	Дипольний момент, D	Висота бар'єру, eV (двогранний)
Симетричні молекули					
1	H	H	128,0	1.37 (↑)	0,01
2	Cl	Cl	87,98	0.03 (↓)	0,94
3	H ₂	NH ₂	87,96	0.27 (↑)	0,44
4	O ₂	NO ₂	88,80	0.89 (↓)	0,50
5	N	CN	93,10	0.94 (↓)	0,19
6	H ₂	Ph-NH ₂	97,33	3.18 (↑)	0,14
7	O ₂	Ph-NO ₂	105,3	3.64 (↓)	0,12
8	Br	Br	86,58	0.88 (↑)	0,62
9	I	I	90,47	1.42 (↑)	0,27
10	F	F	88,61	0.15 (↓)	0,82 (0; 180)
11	F ₃	OCF ₃	93,35	0.50 (↑)	0,47
12	F ₃	CF ₃	118,5	0.43 (↑)	0,08
Несиметричні молекули					
13	O ₂	NH ₂	86,98	3.60 (→)	0,52
14	Cl	NH ₂	83,15	2.67 (→)	0,80 (0; 180)
15	Cl	NO ₂	90,38	0.97(→)	0,71
16	Cl	CN	88,72	0.99 (←)	0,52
17	N	NH ₂	83,11	3.56 (→)	0,75
18	N	NH ₂	86,50	4.03 (→)	0,12
19	F	NH-	97,14	3.50 (→)	0,43
20	Cl	NH-	84,73	4.04 (→)	0,82 (0; 180)
21	Br	NH-	81,86	3.67 (→)	0,50 (0)
22	I	NH-	81,13	3.35 (→)	0,16 (10)
23	N	NH-	85,03	4.74 (→)	0,38 (0; 180)
24	O ₂	NH-	86,15	4.45 (→)	0,43
25	F	NO ₂	91,08	0.85 (→)	0,64
26	F	OCF ₃	94,81	0.32	0,44 (0)
27	F	NH-	91,75	4.39 (←)	0,51
28	F	NF-	98,62	2.39 (←)	0,52
29	F	NCl-	94,72	2.77 (←)	0,59
30	F	NBr-	96,16	3.79 (←)	0,54
31	F	NI-	96,38	4.53 (←)	0,48
32	F	N(NO ₂)	89,27	1.89 (←)	0,60
33	F	N(OCH)	92,95	4.74 (←)	0,59

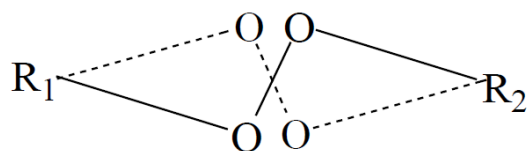
Зі зменшенням полярності R-O-зв'язку величина двогранного кута наближається до 90°. Полярність R-O-зв'язків впливає на величину дипольного

моменту молекули R_1OOR_2 . Наприклад, у випадку $Cl-OO-Cl$ (молекула № 2) на атомах хлору локалізований заряд $-0,037e$, внаслідок чого величина дипольного моменту суттєво зменшилася, а його напрям помінявся на протилежний. Проте, в цьому випадку у формування структури молекули дають вклад р- атомні орбіталі хлору, внаслідок чого кут $Cl-O-O$ збільшився до $115,57^\circ$. Подібні результати отримані при заміні атома хлору на нітро-групу (молекула № 4). При заміні атома хлору на Br (молекула № 8) внаслідок зменшення електронегативності на заміснику локалізований заряд $+0,103e$ і дипольний момент направлений так, як і у випадку перекису водню. Кут $Br-O-O$ в цьому випадку складає $117,58^\circ$, тобто, близький до кута $Cl-O-O$. Аналогічний результат отримано для молекули № 3, де замісником виступає аміногрупа.

Заміна атома бромю на атом йоду (молекула № 9) практично не змінює геометрії молекули, хоч заряд на атомі йоду збільшився до $+0,216e$. Причина полягає в тому, що і в цьому випадку у формуванні структури молекули основну участь беруть р- атомні орбіталі йоду.

Симетричні молекули. Всього досліджено 12 типів симетричних молекул. При цьому напрями дипольних моментів у всіх випадках підлягають вище відміченому правилу. Проте, для частини молекул дипольний момент направлений так, як і у випадку перекису водню (№ 1, 3, 6, 8, 9, 11, 12), а для решти молекул маємо протилежний напрям. Зрозуміло, що використати симетричну молекулу, як елемент пам'яті в інтегральній схемі, можна при достатній величині дипольного моменту. Крім того, важливим параметром виступає висота бар'єру при переході від однієї конфігурації молекули до іншої: при малій величині бар'єру такий елемент не зможе забезпечити довговічну пам'ять, а при великій – для управління елементом пам'яті потребується досить велике електричне поле, яке не зможе витримати електронна система. Логічно припустити, що молекули № 2 і № 10, де замісниками виступають атоми хлору та фтору, матимуть перспективу використання в інтегральних схемах лише для забезпечення оперативної пам'яті. Як впливає з табл. 1, понижена величина

двогранного кута майже у всіх випадках спостерігається при $\varphi=180^\circ$. Це зумовлено тим, що при $\varphi=0$ проявляється відштовхування між замісниками, яке підвищує висоту бар'єра. Вмикання постійного електричного поля, направленою вздовж О-О-зв'язку, приводить до того, що форма двоямного потенціалу стає несиметричною. Це, в свою чергу, зумовить перехід між двома конфігураціями молекули пероксиду. Вмикання поля іншої полярності зумовить зворотний перехід між конфігураціями молекули. Якщо перехід між конфігураціями молекули відбувається при величині двогранного кута, рівній 180° , то можлива зміна напрямку дипольного моменту молекули на протилежний. Проте, такі переходи не впливають на просторове впорядкування дипольних моментів молекул пероксиду. Якщо ж такий перехід відбувається при $\varphi=0$, тоді напрям дипольного моменту не зміниться, а лише зміниться знак оптичної активності молекули, тобто, відбувається заміна правого ротамера на лівий і навпаки. Оскільки замісники в молекулі пероксиду непорушно закріплені, то внаслідок такої зміни відбудеться лише зміна орієнтації зв'язку О-О, як показано на схемі:



Для зміни регульованого напрямку дипольного моменту закріпленої молекули необхідно перш за все створити стеричні утруднення для обертання молекули навколо осі R-R. Для цього запропоновано створити спеціальні комірки для молекул пероксиду, як показано на рис. 2.1.

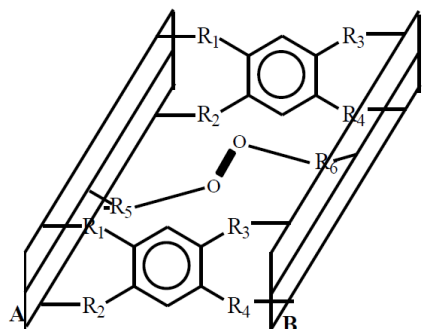
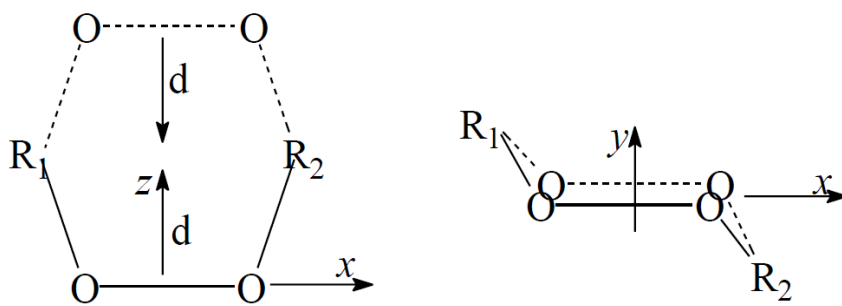


Рисунок 2.1 – Елемент пам'яті на молекулі пероксиду

Стінки з обох боків побудовані з плоских молекул, відстань між якими повинна виключити можливість обертання молекули пероксиду. В такому разі дипольний момент пероксиду буде мати вертикальний напрям. Під дією неоднорідного зовнішнього електричного поля, направлено вздовж дипольного моменту пероксиду, можна всі молекули пероксиду строго зорієнтувати так, щоб їхні дипольні моменти були направлені в один бік. Для перемикавання комірки пам'яті необхідно прикласти неоднорідне електричне поле протилежного напрямку. При цьому відбудеться переорієнтація молекули пероксиду, як показано на схемі:



Таким чином, в той час як однорідне електричне поле буде перемикає молекули неконтрольованим чином (якщо їхні дипольні моменти не будуть зорієнтовані в просторі)), неоднорідне електричне поле зможе впорядкувати всі молекули і забезпечити необхідні і достатні умови для функціонування комірки пам'яті. Неоднорідне електричне поле створюється зарядженим вістря (голкою). На молекулу подається короткий імпульс, тривалість якого визначається частотою коливань величини двогранного кута (табл. 2.2). Після переорієнтації молекули те ж вістря буде датчиком напрямку дипольного моменту молекули. Для переорієнтації молекули в початковий стан необхідно подати на вістря електричне поле іншої полярності. Час зчитування напрямку дипольного моменту молекули пероксиду повинен бути більшим тривалості управляючого імпульсу. Конкретна схема реалізації процесу запису-зчитування-стирання визначить частоту використання одного і того ж елемента пам'яті.

Несиметричні молекули. У випадку несиметричних молекул напрям дипольного моменту суттєво змінюється. Наприклад, у випадку молекули № 13 він має напрям від азоту нітро-групи до середини зв'язку між атомом кисню та аміногрупою. Аналогічні результати отримані для всіх несиметричних молекул. У всіх випадках напрям дипольного моменту молекули створює невеликий кут з напрямком О-О-зв'язку. Крім того, коли замісник достатньо габаритний (наприклад, молекули 20-24 і 27-33) напрям дипольного моменту задає саме габаритний замісник, що виключає можливість переведення одного оптичного ізомера в інший. Більше того, оптична активність ізомерів таких молекул буде незначною. Тому використання такого дипольного моменту в інтегральних схемах потрібно вважати неможливим. Проте, деякі несиметричні молекули пероксидів (зокрема, молекули 13-18, 25, 26) дозволяють в електричному полі змінюватись від одного оптичного ізомера до іншого, що створює перспективи для відповідного використання. Малі габарити замісників дозволяють в зовнішньому електричному полі здійснюватись переміщенню зарядів через О-О-групу, змінюючи напрям дипольного моменту. Останнє, в свою чергу приведе до появи несиметричності потенціальної поверхні при обертанні замісників навколо осі О-О (рис. 2.2). Як наслідок, при певній величині напруженості електричного поля можливе переми- кання між двома оптичними ізомерами молекули. Звертає на себе увагу той факт, що в цьому випадку перемикання молекули відбувається при куті $\varphi=0^\circ$. Отже, напрям дипольного моменту не змінюється, а лише відбувається заміна одного ізомера на інший.

Можна помістити твердий чи рідкий полімерний розчин таких оптично активних молекул між двома прозорими електродами і за допомогою коротких імпульсів електричного поля перемикати напрям оптичного обертання поляризованого світла.

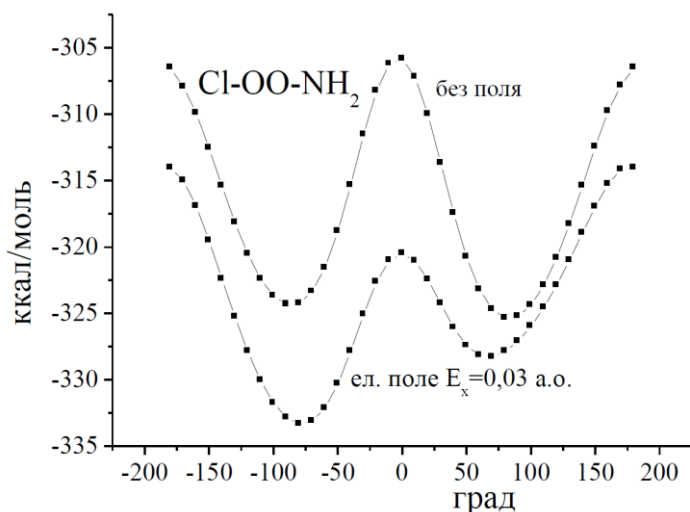


Рисунок 2.2 – Залежність енергії електронної системи молекули Cl-OO-NH₂ від величини двогранного кута: без зовнішнього електричного поля і в присутності електричного поля $E = 0,03$ атомних одиниць, направленого вздовж осі O-O

Передбачається, що час перемикання буде близьким до періоду відповідного коливання. Наприклад, у випадку молекули № 13 частота коливань складає $6 \cdot 10^{10}$ Гц. Отже, перемикання можливе при тривалості електричного імпульсу порядку 20 пс. Відзначимо, що елементом пам'яті не може служити аночастинка з молекул пероксиду, оскільки така частинка не може бути створеною внаслідок диполь-дипольної взаємодії між окремими молекулами. Крім того, зустріч двох вільних молекул пероксиду (зокрема, перекису водню) спричинює протікання хімічних реакцій з утворенням молекули води, молекулярного кисню, атома водню і радикала OH•. Окрема ж молекула пероксиду досить стабільна: енергія OH-зв'язку становить приблизно 4 еВ, а O-O-зв'язку – 1,66 еВ.

Молекула, яка може існувати в двох або більш стійких формах, між якими можливі оборотні переходи при зовнішньому впливі – нагріванні, освітленні, дії хімічних речовин, магнітному або електричному впливі – може виконувати функції молекулярного перемикача. Будь-яка зміна властивостей молекули-перемикача при зовнішньому впливі виражається в появі сигналу определённой природи оптичної, електричної та ін. [30].

Таблиця 2.2 – Частота коливань зі зміною двогранного (торсійного) кута ϕ , а також енергетичні характеристики симетричних молекул пероксиду в газовій фазі

№ молекули	Частота коливань, см ⁻¹	Частота коливань, ГГц	Енергія зв'язку, еВ	Енергія зв'язку в катіоні, еВ	Енергія іонізації, еВ
1	183	5,5	–	– 0,13	11,09
2	132,3	4,0	–	5,58	11,81
3	201,4	6,0	–	–15,98	6,04
4	133,3	4,0	–	– 11,38	12,77
5	67,6	2,0	–	– 12,26	13,29
6	66,5	2,0	–	–	7,49
7	86,6	2,6	–	–	10,21
8	77,5	2,3	–	5,06	10,96
9	49,1	1,5	–	4,84	9,58
10	197,9	5,9	–	7,37	13,26
11	38,4	1,2	–	– 33,79	10,25
12	49,8	1,5	–	– 29,26	10,86

2.2 Модель молекулярного перемикача на основі молекули пероксиду водню

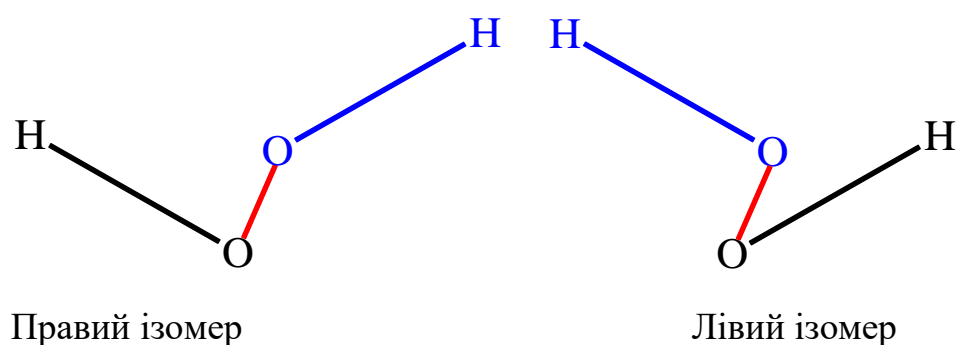
Основна мета досліджень в галузі молекулярної електроніки - створення перемикачів і транзисторів на основі однієї молекули. Дана робота теж присвячена цій важливій проблемі. Щоб забезпечити надійну роботу елемента, керуючий вплив має безвідмовно переводити молекулу в потрібний стан. У зв'язку з цим, необхідно підбирати такі молекули, які мають не менше двох добре помітних стійких станів з досить тривалим часом життя. Ці молекули повинні бути добре керованими для можливого переведення їх в будь-який з двох чётко визначаються станів системи [31].

У роботі віддається перевага підходу, пов'язаного з самоорганізацією молекул. Атоми самі "знають", як їм зручніше розташуватися в молекулі. Наше завдання з'ясувати, за яких умов, які утворюються конфігурації або конформації молекули, найбільш сприятливі для виконання нею задуманої дослідником

завдання.

2.2.1 Об'єкт і метод дослідження

Об'єктом дослідження є молекула перекису водню H_2O_2 , яка існує в двох структурних формах:



Для практичних цілей можна використовувати більш складні перекиси, в яких один або обидва атоми водню замінені на алкільні, арильні або інші заступники.

У промисловості перекис водню в основному отримують електрохімічними методами. Пероксид водню можна отримати також впливом атомарного водню на кисень. Хімічні властивості пероксиду водню добре відомі [32-34]. Однак, багато фізичні властивості цього з'єднання вивчені недостатньо.

Для проведення досліджень ми використовували квантово-хімічні розрахунки (метод AM1 [10]). Проводячи квантово-хімічні дослідження, ми побачили, що при сильному (вибуховому, оскільки необхідно подолати бар'єр в 23,69 eV) стисканні води також утворюються молекули H_2O_2 . Це викликано властивістю насичення ковалентних зв'язків [36]. Тому при виникненні зв'язку між атомами кисню двох молекул води змушені піти по одному атому водню від кожної з взаємодіючих молекул H_2O .

Перекис водню утворюється також при радіаційному опроміненні води, що приводить до її гомолитически дисоціації ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$).

2.2.2 Результати дослідження

При зустрічі двох ОН-радикалів можливе утворення як синглетного, так і триплетного станів. Синглетний стан дасть сполучну потенціальну поверхню, а триплетний - розщеплювальну (рис. 2.3).

Перетин цих двох станів буде відповідати енергії дисоціації ΔE О-О-зв'язку в молекулі H_2O_2 . Вона становить за нашими розрахунками 2,3 еВ (в літературі 2,18 еВ). Якщо збудження молекули H_2O_2 релаксує через T_1 -стан, то вона неодмінно дисоціює на два ОН-радикали. Отже, ультрафіолетове опромінення ($\lambda = 170 \div 265$ нм) здатне викликати дисоціацію молекули пероксиду водню.

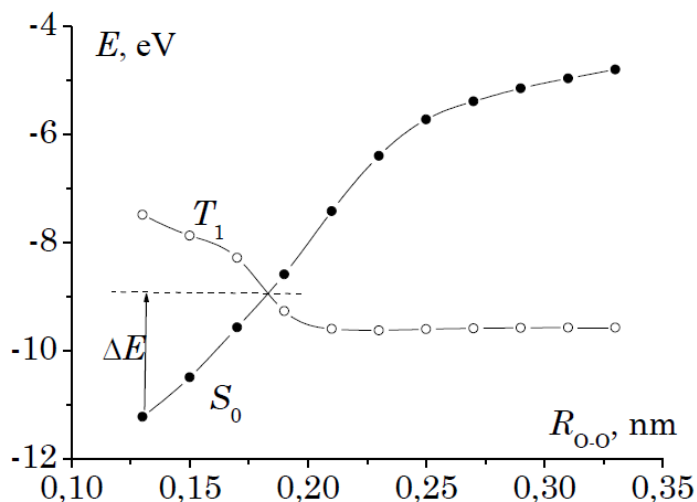


Рисунок 2.3 – Потенціальні поверхні станів S_0 і T_1 пероксиду водню в залежності від довжини О-О-зв'язку

Порівняння отриманих нами результатів з літературними даними наводиться в табл. 2.2.

Слід зазначити, що наведені в табл.2 дані отримані для вільної молекули (газ). Якщо ж молекулу пероксиду водню помістити в воду, параметри молекули істотно зміняться: довжина зв'язку О-Н 0,99 Å, О-О - 1,294 Å, кут Н-О-О -108,5°, двогранний кут 92,8°, заряди на атомі Н + 0,25e, на атомі О - 0,25e. Отже, у водному оточенні двогранний кут суттєво зменшився в порівнянні з вільною

молекулою. Заряди на атомах помітно зросли.

Отже, збільшився дипольний момент молекули. Такий же ефект спостерігається при приміщенні вільної молекули H_2O_2 в зовнішнє електричне поле. Отже, взаємодіючи за участю водневих зв'язків, молекули води створюють в околиці H_2O_2 локальне електричне поле, змінюючи геометричну структуру молекули і зарядове стан атомів в молекулі.

Слід зазначити, що величина дипольного моменту пероксиду водню досягає максимуму в оптимальній геометрії молекули. Зміна довжини О-О-зв'язку в будь-яку сторону призводить до зменшення дипольного моменту молекули. Це позитивний фактор, якщо зчитування інформації з осередки пам'яті проводиться за величиною дипольного моменту молекули.

Ми вже звернули увагу на той факт, що молекула пероксиду водню має дві стійкі

конформації - праву і ліву. Дослідження залежності енергії зв'язку від величини двогранного кута показало, що обидві конформації мають одну і ту ж енергію (рис. 2.4). Отже, при досить високій температурі, коли швидко встановлюється термодинамічна рівновага, ймовірність існування двох конформацій однакова.

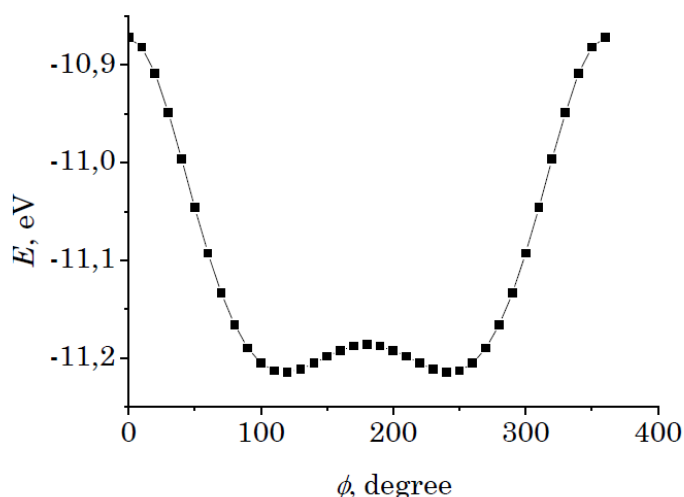


Рисунок 2.4 – Залежність енергії зв'язку в молекулі H_2O_2 від величини двогранного кута

Дипольний момент молекули завжди спрямований по бісектрисі двогранного кута, починаючи з середньої точки між атомами кисню.

Величина бар'єру між двома конформаціями в H_2O_2 маленька, але вона може бути істотною для алкіл- або арилпероксидів. Тепер розглянемо вплив зовнішнього електричного поля на форму потенційної поверхні при обертанні одного фрагмента навколо осі О-О.

Направимо зовнішнє електричне поле паралельно напрямку дипольного моменту молекули. При цьому на величину власного дипольного моменту накладається наведений диполь поляризації молекули. Як наслідок, форма потенційної поверхні істотно деформується (рис. 2.5).

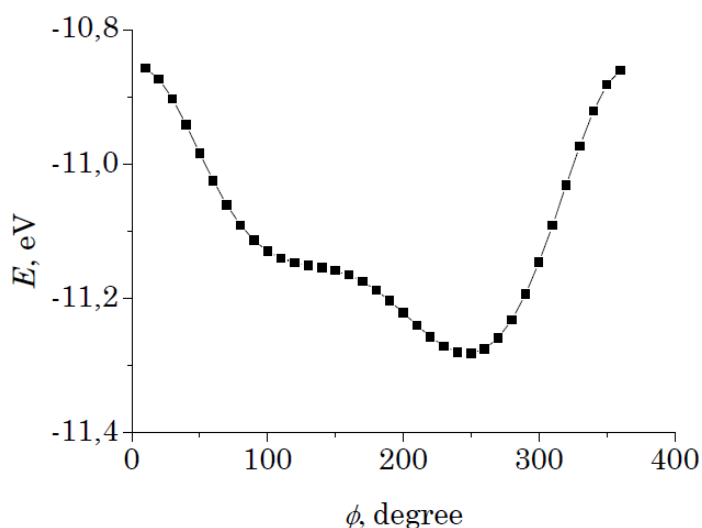


Рисунок 2.5 – Залежність енергії зв'язку в молекулі H_2O_2 від величини двогранного кута

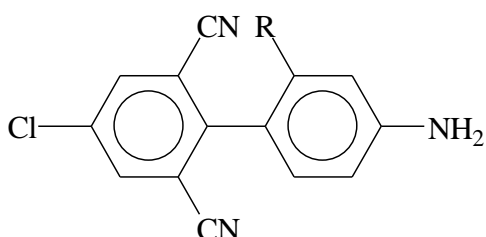
Залежність енергії зв'язку в молекулі H_2O_2 від величини двогранного кута в присутності зовнішнього електричного поля $E = 0,005$ а.о. Потенційна яма для однієї конформації виявляється досить глибокою, щоб всі молекули мали однаково орієнтовані дипольні моменти. При накладенні поля протилежної полярності перша яма стане глибокою, а друга дрібною. При цьому зміниться і конформація молекули (ліва на праву і навпаки). Отже, можна записувати інформацію і зчитувати її як по напрямку дипольних моментів молекул, так і у

напрямку закручування конформації. Якщо для цих же цілей використовувати несиметричні заміщені пероксиди з закріпленими на електродах заступниками, тоді зовнішнє електричне поле слід прикладати перпендикулярно зв'язку закріпленого заступника з атомом кисню. Такий напрям поля дозволить змінювати конформацію і напрямок дипольного моменту молекули, хоча результуючий дипольний момент буде меншим, ніж в описаному вище випадку з молекулою перекису водню.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В МОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ ДИФЕНІЛІВ

3.1 Молекулярний прототип транзистора на основі заміщених дифенілу

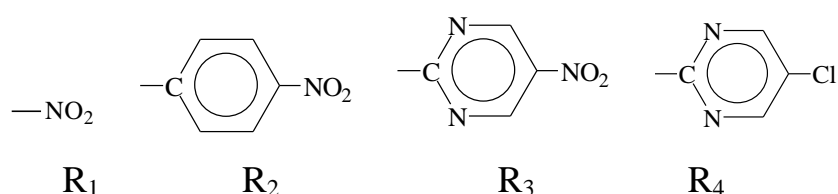
Дослідження геометричної структури заміщених дифенілу показало [37, 38], що кут між площинами двох фенільних груп суттєво залежить від природи замісника ($R = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{Cl}, \text{NH}_2$) в орто-положенні другого фенільного кільця:



Важливо, що надлишковий заряд на заміснику залежить від природи замісника. Замісники, які мають акцепторні властивості, забезпечують відштовхування (крім стеричних ефектів) від ціаногруп сусіднього фенільного кільця. Як наслідок, в таких молекулах фенільні фрагменти повернуті один відносно іншого на кут, близький до 90° . Отже, в такому разі π -спряження між фенільними фрагментами відсутнє. Таким чином, перенесення заряду (електричний струм) вздовж молекули виявляється неможливим. Якщо вмістити молекулу в електричне поле, направлене вздовж осі молекули, то відбувається зміщення заряду (поляризація) вздовж осі молекули, що зумовлює зміну кута між фенільними фрагментами. Такий ефект забезпечував можливість використання похідних дифенілу в ролі перемикачів в електричних колах, побудованих на окремих молекулах (молетроніка).

Вивчення фізичних властивостей заміщених дифенілу навело на думку, що зміну зарядового стану замісників можна здійснювати і поперечним електричним полем, тобто використовувати ці молекули як польові транзистори. Логічно в такому разі використати в ролі замісників довгі молекулярні фрагменти, орієнтовані паралельно напрямку поперечного (відносно осі молекули дифенілу)

електричного поля. У всіх випадках напрям електричного поля вибирався перпендикулярним до осі дифенілу в площині фенільного кільця, яке містить замісник R. Позитивним вважався напрям поля через замісник до осі дифенілу, а негативним – від осі дифенілу. Таким чином, позитивне поле відтягувало електрони до замісника, а негативне – від замісника. А це, в свою чергу, повинно спричинити поворот між двома фенільними ядрами, що викличе зміну провідності молекули вздовж фенільних фрагментів. Отже, ми будемо мати молекулярний транзистор, де в ролі бази використовується молекулярний фрагмент.



Квантово-хімічні дослідження проведені з використанням програми AM1 [10]. Спочатку встановлювалася геометрична структура молекули у відсутності конфігураційної взаємодії. Далі для знаходження мінімуму енергії в залежності від взаємної орієнтації фенільних груп проводилися обчислення, варіюючи величину кута в околі знайденої величини, з врахуванням конфігураційної взаємодії між 12 занятыми і 12 вільними молекулярними орбіталями (МО). Результати такого дослідження обробляються за методом найменших квадратів, апроксимуючи отриману залежність параболою. Це дає змогу з великою точністю знаходити величину кута між фенільними фрагментами для заданої величини електричного поля.

3.1.1 Квантово-механічний метод, який використовувався у дослідженнях

Дослідження проведені з використанням методу AM1 за допомогою програмного комплексу для квантово-механічних розрахунків HyperChem 8.0.6. Цей метод вважається одним з найвідоміших, в ньому використовується

приближення NDDO: одноелектронні інтегралі параметризовані по атомних спектрах (т.зв. параметри Олеарія), для розрахунку двухелектронних інтегралів використовується метод, заснований на мультипольного розкладанні двухелектронних інтегралів. Як підгонні параметри розглядаються орбітальні експоненти, коефіцієнти електронно-ядерних інтегралів (т.зв. резонансні інтегралі), і коефіцієнти атомного відштовхування. У схемах AM1 для правильного опису воднево-зв'язаних систем до енергії основного відштовхування додатково додані декілька членів, що залежать від відстані між атомами як від гауссової функції ($\sim \exp(-Ar^2)$). Таким чином, відштовхування основів в цій схемі є одним з найбільш ретельно відкаліброваних взаємодій і вимагає досить великого числа додаткових параметрів. Це призводить до значного підвищення точності, але водночас викликає критику з боку тих, хто вважає, що такий спосіб параметризації робить Квантовохімічний метод подібними методами молекулярної механіки, тобто схемами, в яких міжатомні взаємодії параметризовані емпіричними формулами без уваги до того, який фізичний зміст закладений у використовуваних параметрах.

Параметри методу AM1 ретельно підібрані за експериментальними даними, що включають довжини зв'язку, валентні і двогранні кути, ентальпії освіти, дипольні моменти і потенціали іонізації молекул. Все це призводить до того, що точність цих розрахункових схем значно вище, за їх попередників, практично для всіх розглянутих величин. Важливим достоїнством методу є те, що він дозволяє отримати ентальпію утворення речовини в ідеально-газовому стані, що досягається включенням в набір параметрів експериментальних енергій атомізації. Характерна величина помилки при розрахунку ентальпій утворення становить 4-5 ккал/моль, що гірше, ніж результати сучасних високоточних методів *ab initio*, але цілком достатньо для напівкількісних оцінок, особливо у випадку молекул середнього та великого розміру, неемпіричні розрахунки яких неможливі. Геометрія молекул також добре відтворюється, особливо у випадку органічних сполук, які були включені в набір реперних з'єднань при параметризації. Так, довжини зв'язку вуглеводнів відтворюються з точністю

декількох тисячних ангстрема, валентні кути - 1-2 градуси. Типова помилка при розрахунку потенціалів іонізації - кілька десятих електрон-вольта, що становить зазвичай не більше 10% від експериментальної величини. Слід зазначити, що метод AM1 спеціально параметризований для опису систем з водневими зв'язками і донорно-акцепторних комплексів (ці системи були включені в реперні набори при оптимізації параметрів). Найбільш важлива перевага напівемпіричних методів - їх висока обчислювальна ефективність, причому час розрахунку часто в десятки і сотні разів менше, ніж у випадку неемпіричних методів і навіть ТФП. Це дозволяє проводити розрахунки дуже великих молекул, таких як білки, нуклеїнові кислоти, фрагменти поверхні твердого тіла, краплі рідини.

3.1.2 Математична модель об'єктів дослідження

В основі розглянутого вище методу покладено математичний опис об'єкта, якій моделюється.

Розв'язуючи нерелятивістське стаціонарне багатоелектронне рівняння Шредінгера в наближенні Борна-Оппенгеймера:

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

де $\Psi(r)$ – хвильова функція, що залежить явно від координат всіх електронів r і не залежить від координат ядер; \hat{H} - нерелятивістський гамільтоніан молекули, $q_i = (r_i, \sigma_i)$ – сукупність просторових і спінових змінних електрона i , зі спрощенням Хартрі-Фока, знаходиться математична модель досліджуваної молекули дифенілу.

MOPAC file created by HYPERCHEM

```

C 00000.0000 0 00000.0000 0 00000.0000 0 0 0 0
C 00001.4163 1 00000.0000 0 00000.0000 0 1 0 0
C 00001.4171 1 00118.3890 1 00000.0000 0 2 1 0
C 00001.3871 1 00119.8327 1 00359.7558 1 3 2 1
C 00001.4063 1 00121.8599 1 00000.2488 1 4 3 2

```

C 00001.4039 1 00121.6801 1 00000.3945 1 1 2 3
C 00001.4677 1 00116.1645 1 00179.2271 1 5 4 3
C 00001.4107 1 00120.4734 1 00272.5140 1 7 5 4
C 00001.4024 1 00120.8597 1 00178.1609 1 8 7 5
C 00001.3982 1 00119.5564 1 00359.8264 1 9 8 7
C 00001.3980 1 00120.6240 1 00359.8924 1 10 9 8
C 00001.4030 1 00119.6336 1 00000.1077 1 11 10 9
H 00001.1025 1 00118.2409 1 00179.7640 1 1 2 3
N 00001.3933 1 00120.6935 1 00184.1746 1 2 1 6
H 00001.1001 1 00120.4764 1 00180.2260 1 3 2 1
H 00001.1018 1 00119.1375 1 00180.1109 1 4 3 2
C 00001.4876 1 00118.2127 1 00000.1890 1 6 1 13
C 00001.4223 1 00120.6074 1 00180.1483 1 8 7 12
C 00001.4223 1 00118.6220 1 00179.8969 1 12 11 10
H 00001.1018 1 00120.4681 1 00180.0564 1 11 10 9
Cl 00001.6968 1 00119.6687 1 00179.8275 1 10 9 8
H 00001.1018 1 00119.9687 1 00179.7586 1 9 8 7
N 00001.3763 1 00118.7102 1 00176.2700 1 17 6 1
N 00001.3808 1 00117.7851 1 00356.2460 1 17 6 1
N 00001.1633 1 00179.3941 1 00013.8550 1 18 8 9
N 00001.1634 1 00179.4597 1 00343.7983 1 19 12 11
H 00000.9949 1 00115.1112 1 00336.4169 1 14 2 1
H 00000.9946 1 00114.9847 1 00200.7140 1 14 2 1
C 00001.3421 1 00117.7662 1 00359.6913 1 23 17 24
C 00001.3400 1 00117.6705 1 00000.1939 1 24 17 23
C 00001.4137 1 00122.3218 1 00000.1485 1 29 23 17
H 00001.1058 1 00116.2615 1 00180.1338 1 29 23 17
H 00001.1059 1 00116.2626 1 00180.0547 1 30 24 17
Cl 00001.6796 1 00121.8345 1 00000.0846 1 31 29 32
0

В даній роботі спочатку встановлювалася геометрична структура молекули у відсутності конфігураційної взаємодії. Далі для знаходження мінімуму енергії в залежності від взаємної орієнтації фенільних груп проводилися обчислення, варіюючи величину кута в околі знайденої величини, з врахуванням конфігураційної взаємодії між 12 занятими і 12 вільними молекулярними орбіталями (МО). Результати такого дослідження обробляються за методом найменших квадратів, апроксимуючи отриману залежність параболою. Це дає змогу з великою точністю знаходити величину кута між фенільними фрагментами для заданої величини електричного поля.

3.1.3 Метод визначення орієнтації електричного поля

Перш за все беремо молекулу бензолу і на ній визначаємо орієнтацію електричного поля. Позитивні заряди зміщуються по полю, а негативні – проти поля.

Далі через буфер вставляємо на робочий стіл ще й потрібну молекулу, зорієнтувавши її в просторі за даними, отриманими для бензолу. Проводимо тест-розрахунок для двох молекул, щоб переконатися, що початкова молекула бензолу прив'язала осі координат. Зміщення зарядів в молекулі бензолу буде свідчити про напрям поля для двох молекул.

Потім прибираємо зі столу молекулу бензолу і проводимо розрахунок нашої молекули в електричному полі заданої величини і напрямку.

Молекулу, яку ми досліджуємо в режимі польового транзистора, орієнтовано таким чином, щоб довга вісь молекули була перпендикулярною до напрямку силових ліній зовнішнього електричного поля. Крім того, силові лінії електричного поля повинні лежати в площині фенільного фрагмента, в ортоположенні якого міститься замісник, який виконує роль бази транзистора.

Величина і напрям зовнішнього електричного поля задається програмними засобами HyperChem.

Неоднорідне електричне поле створювалося точковим зарядом, носієм якого виступав аніон BF_4^- . Оскільки це високо симетричний аніон (тетраедрична група симетрії), то центр від'ємного заряду збігається з положенням центрального атома бору. Щоб орієнтація аніона відносно молекули дифенілу залишалася незмінною при всіх маніпуляціях, атом бору зв'язувався з атомом азоту (для замісників R_1 , R_2 і R_3) чи хлору (для замісника R_4) в єдину молекулу. Відстань між цими атомами можна було легко задавати.

Для визначення напруженості електричного поля вимірювалася відстань r_i від атома бору до атома азоту чи хлору. Якщо величину напруженості електричного поля необхідно задати в атомних одиницях, то використовувалася формула

$$E_i = \left(\frac{a_0}{r_i} \right)^2,$$

де a_0 – радіус Бора.

В разі потреби атомні одиниці напруженості електричного поля перераховувалися в В/м. Для цього використовувався перевідний коефіцієнт: 1 ат.од. = $5,1421 \cdot 10^{11}$ В/м.

3.1.4 Результати проведених досліджень

Перш за все розглянемо молекулу дифенілу, яка містить замісник R_1 (CN_2). Електричне поле будемо створювати за допомогою аніону BF_4^- .

Розрахунки показали, що заряд на групі R_1 дійсно залежить від величини електричного поля, прикладеного до керуючої групи молекулярного транзистора.

Дослідження залежності кута повороту між фенільними кільцями молекули в режимі транзистора (рис. 3.1) показало, що використання неоднорідного електричного поля (відстань між атомами бора в азоту варіювалася в межах від 6 до $2,8 \text{ \AA}$) забезпечує поворот фенільної групи в дифенілі лише на 1-1,2 градуси.

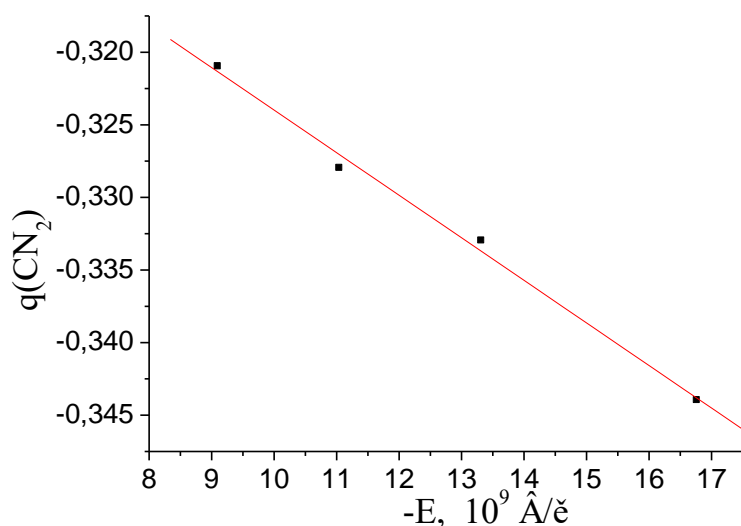


Рисунок 3.1 – Залежність величини заряду на групі CN_2 від величини електричного поля, створеного аніоном BF_4^-

Зовсім інший результат отримано при використанні однорідного електричного поля (рис. 3.2б). В цьому разі чутливість молекули до електричного поля в режимі польового транзистора виявилася суттєво більшою, оскільки однорідне електричне поле взаємодіє з усіма валентними електронами молекули.

Зокрема, для $E = 0,02$ ат.од. чутливість молекули до однорідного електричного поля на порядок перевищує чутливість до точкового заряду.

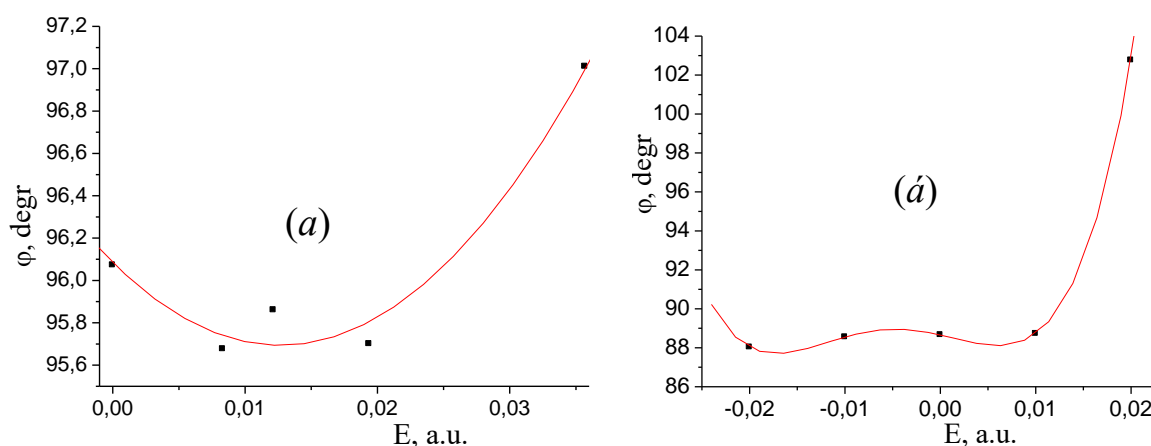


Рисунок 3.2 – Залежність кута повороту між фенільними кільцями в молекулі дифенілу з замісником R_1 від величини напруженості неоднорідного (а) і однорідного (б) електричного поля

З іншого боку, залежність кута повороту між фрагментами у випадку

вміщення молекули в однорідне електричне поле носить досить складний характер, оскільки ефект залежить від впливу всіх валентних електронів молекули. Така залежність приведе до того, що таку молекулу навіть в режимі польового транзистора можна використовувати лише в ролі перемикача. Проте, є дуже суттєва деталь: існує та величина електричного поля, при якій кут між фенільними кільцями дорівнює 90° . А це дозволить забезпечити велику відносну зміну величини струму, який буде протікати вздовж осі дифенілу.

Спробуємо відсунути замісник R_1 від осі молекули, вставивши між ними додаткову фенільну групу (замісник R_2).

Помістимо молекулу в однорідне електричне поле (рис.3.3).

Оскільки управляюча група атомів (нітро-група) віддалена від зв'язку між фенільними групами, то рівноважний кут між ними зменшився до 81° . Це викликало і другий ефект: нечутливість молекули до електричного поля, направлено від довгої осі молекули до замісника (від'ємний напрямок) і значну чутливість до поля позитивного напрямку, який зміщує електронну хмару до замісника. Ефект виявився досить суттєвим, оскільки кут повороту між фенільними фрагментами змінився на 20° .

Проте, відносна зміна провідності молекули, яка визначається квадратом відношення косинусів кутів 61° і 81° , дорівнює лише 9,6. Різко зростаюча залежність кута повороту від величини електричного поля, можливо, спричинить використання такого транзистора в режимі перемикача.

Такий ефект ми отримали у зв'язку з тим, що фенільна група в заміснику R_2 не містить активного атома, на якому був би зосереджений значний заряд, величиною якого можна було б керувати. Тому замісник R_2 ми замінили на R_3 .

Розрахунки показали, що у випадку відсутності зовнішнього поля в рівноважному стані молекули з замісником R_3 кут між фенільними кільцями складав $\varphi_{\min} = 90,855^\circ$.

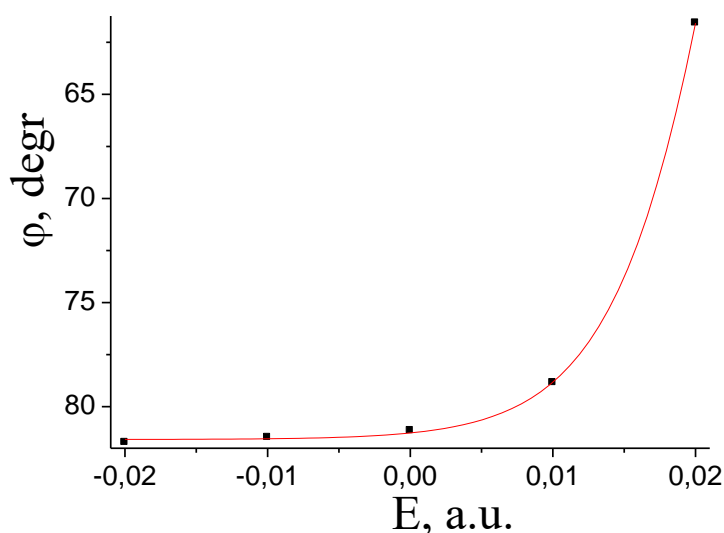


Рисунок 3.3 – Залежність кута повороту між фенільними кільцями в молекулі дифенілу з замісником R_2 від величини напруженості однорідного електричного поля

Після цього ми внесли молекулу в зовнішнє електричне поле, викликане наявністю аніона BF_4^- . Зміну величини поля ми здійснювали варіюванням відстані від групи CN_2 замісника до аніона вздовж осі замісника.

Таким чином, дослідження молекули дифенілу з замісником R_3 , вибраної як модель молекулярного транзистора, показало, що величиною кута між фенільними кільцями можна управляти за допомогою зовнішнього неоднорідного електричного поля малої величини. І хоч початковий кут між фенільними фрагментами дещо перевищував 90° , квадрат співвідношення косинусів кутів між крайніми точками досягав 25.

Тепер помістимо цю молекулу в однорідне електричне поле.

Залежність кута повороту між фенільними кільцями від прикладеного однорідного електричного поля наведена на рис. 9б.

І знову як і для інших випадків, молекула в однорідному електричному полі дає значно (22° проти $3,8^\circ$) кращі результати, ніж в неоднорідному.

При порівнянні даних рис.8 і рис. 3.4 ми помічаємо покращення результатів при використанні молекули дифенілу з замісником R_3 в режимі польового транзистора. Цікаво, що величина кута збільшується при вмиканні зовнішнього

однорідного поля незалежно від полярності поля. Варіант $\varphi = 90^\circ$ відсутній. Проте, квадрат співвідношення косинусів кутів між фенільними групами з полем 0,01 ат.од. і без поля досягає 18. При таких полях можна працювати, оскільки поле не впливає на стабільність молекули.

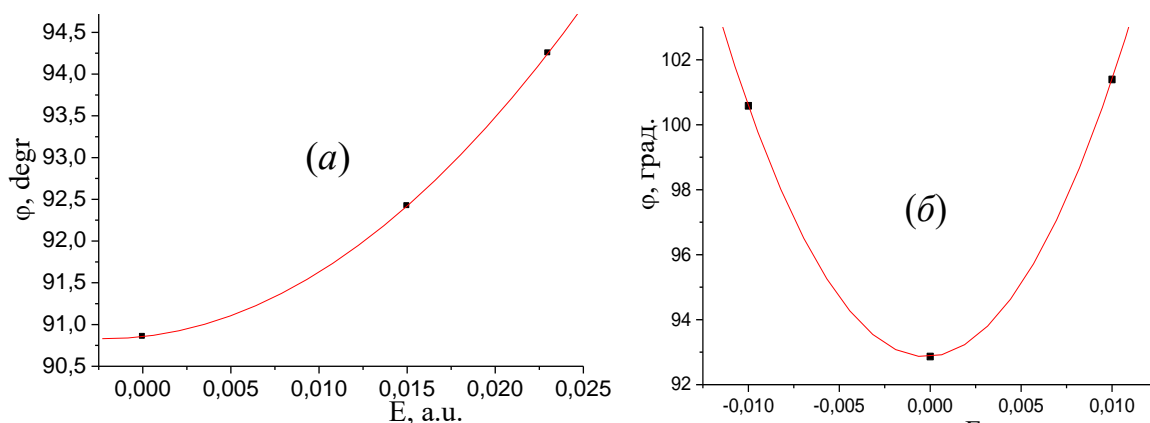


Рисунок 3.4 – Залежність кута повороту між фенільними кільцями в молекулі дифенілу з замісником R_3 від величини напруженості неоднорідного (а) та однорідного (б) електричного поля

Нарешті, важливо було останній варіант дещо модернізувати, замінивши лише кінцеву нітро-групу на атом хлору.

В цій молекулі на атомах азоту замісника зосереджений суттєвий від'ємний заряд, величина якого залежить від напруженості однорідного електричного поля. Залежність кута повороту між фенільними кільцями від прикладеного однорідного електричного поля наведена на рис. 3.5б.

Спроба вирішити цю ж задачу з використанням точкового заряду VF_4^- не дали гарного результату (рис.10а): поле дало зміщення лише $0,15^\circ$. Досить дивно, тому що на атомі хлору, на який впливало поле, заряд виріс від 0,032 до 0,182, а на атомі азоту замісника, який дивиться на друге фенільне кільце, зріс від -0,166 до -0,177.

Залежність кута повороту між фенільними кільцями від прикладеного однорідного електричного поля наведена на рис. 3.5б.

На цьому рисунку не показана залежність $\varphi(E)$ при збільшенні напруженості електричного поля з позитивному напрямку, оскільки виявилось, що при цьому молекула руйнується (починаючи з відриву аніона хлору на довгій осі молекули).

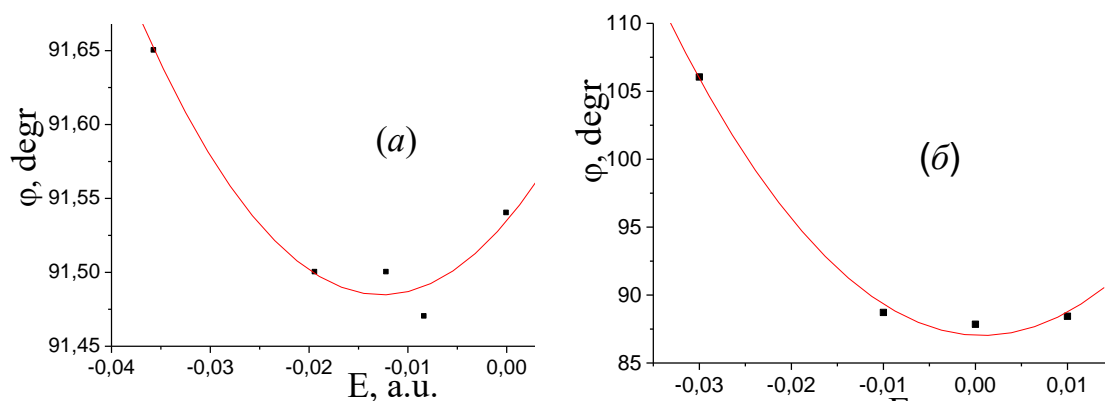


Рисунок 3.5 – Залежність кута повороту між фенільними кільцями в молекулі дифенілу з замісником R_4 від величини напруженості неоднорідного (а) та однорідного (б) електричного поля

Порівняння цього результату з даними для R_3 -дифенілу показують, що обидві молекули можна використовувати в режимі транзистора, проте чутливість до однорідного електричного поля R_3 -дифенілу суттєво перевищує чутливість R_4 -дифенілу (для однакової величини поля $E = 0,01$ ат.од. приблизно в 6 разів). Проте, у випадку R_4 -дифенілу є можливість встановити кут між фенільними фрагментами 90° . А отже суттєво розширюються можливості застосування цієї молекули в режимі польового транзистора.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПРОТОТИПУ ПЕРЕМИКАЧА НА ОСНОВІ МОЛЕКУЛИ СПРОПІРАНУ

Протягом століть природа вселяла благоговіння вченим своїм багатим набором матеріалів і систем, які можуть оборотно регулювати свою структуру і властивості у відповідь на стимули навколишнього середовища. Прикладом може служити 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 недавно вчені звернули свою увагу на динамічні матеріали. Такі динамічні матеріали мають перевагу над їх статичними аналогами: нас цікавлять властивості, які за бажанням можуть бути «включені» і «вимкнені». Ці матеріали знаходять безліч застосувань через здатність зміни конфігурації. Новим видом застосування таких матеріалів є «розумні» вікна для будівництва енергоефективних будівель, самостираються (багаторазова) папір або самовідновлювальні покриття [39].

Одними з представників динамічних матеріалів є фотохроми.

На сьогоднішній день одним з важливих напрямків в органічній хімії є створення контрольованих і стійких фотохромних систем. Інтерес до фотохромних сполук пов'язаний з широкими можливостями їх практичного застосування. Розробка фотохромних матеріалів є актуальним напрямком наукових досліджень, оскільки пов'язана з отриманням перспективних матеріалів для розвитку технологій зберігання і відтворення інформації, виробництва світлофільтрів з модульованим пропусканням, виготовлення фотохромних лінз 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 [40-43].

Різноманіття можливих застосувань фотохромних спіроциклічних сполук пред'являє широке розмаїття вимог до їх властивостей. У зв'язку з цим вивчення механізмів фотоініційованих процесів в спіроциклічних молекулярних системах є важливим і актуальним завданням, рішення якого вносить визначальний внесок в розуміння закономірностей, які обумовлюють зв'язок між молекулярною структурою, середовищем і спектрально-кінетичними характеристиками, і на цій основі дозволяє прогнозувати розвиток структурних мотивів в напрямку досягнення заданих властивостей.

Одним з найбільш перспективних і досліджуваних класів органічних фотохромних сполук є спіропірани. Фотохромні властивості спіропіранів обумовлені фотоіндукованим розривом зв'язку в бензопірановому фрагменті, що призводить до відкритої мероціанінової форми. Одною з головних переваг спіропіранів є відчутне розходження в забарвленні циклічної і мероціанінової форм молекули, а саме: в першому випадку молекула безбарвна, у другому випадку має місце інтенсивний, часто глибокий колір. Крім цього, відмінною рисою спіропіранів є добре спектральне розрізнення фотоперемикаємих ізомерів і можливості «налаштування» фотохромних характеристик за рахунок зміни структури.

Виходячи з вищесказаного, були поставлені наступні цілі: уточнити механізм фотохромізму, дослідити конформаційні перетворення молекули спіропірана і процес її перегібридізації. Для повного розуміння процесів, що відбуваються в системі спіропіран-мероціанін при трансформації необхідно розглянути релаксаційні процеси мероціаніна.

Також було розглянуто перетворення спіропірана в мероціанін не тільки під дією випромінювання, а ще й завдяки хімічної енергії (протони) і електричної енергії (електрони, дірки).

Молекула спіропірана складається з одного п'ятичленного кільця і трьох шестичленних (рис. 4.1). Два фрагмента молекули ортогональні. Спіропіран має цікаву особливість: зв'язок між п'ятичленним і шестичленным кільцями не подвійний або потрійний, а сконцентрований на атомі Сспіро.

Схема фотохромізму молекули спіропірана представлена на рис. 4.2. Молекула спіропірана поглинає випромінювання в ультрафіолетовій області. В результаті ультрафіолетового випромінювання зв'язок між атомами Сспіро-О розривається, таким чином, молекула переходить у відкриту форму, яка називається мероціанін. Цей процес зворотній. В результаті інфрачервоного випромінювання ми можемо спостерігати процес згортання молекули.

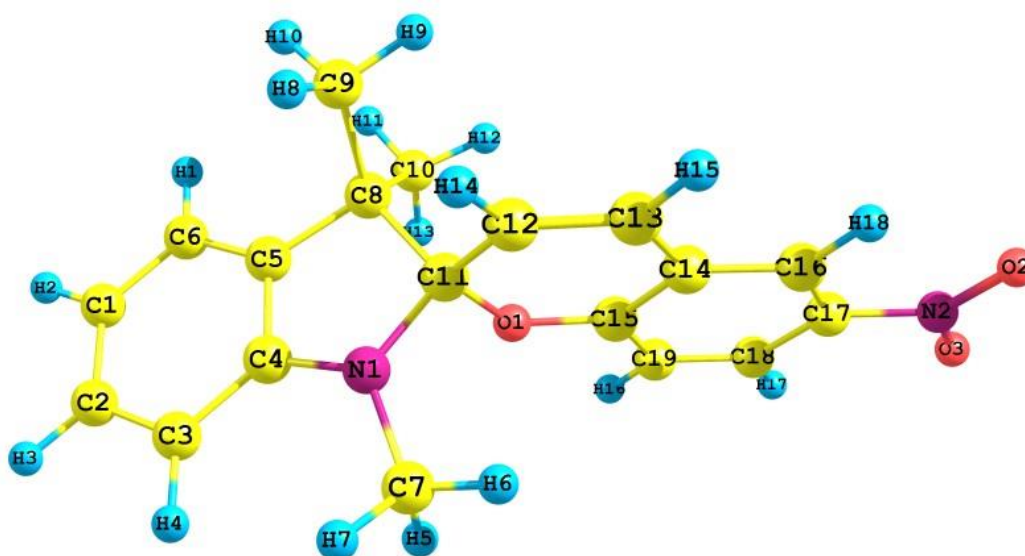


Рисунок 4.1 – Загальний вигляд молекули спіропірана

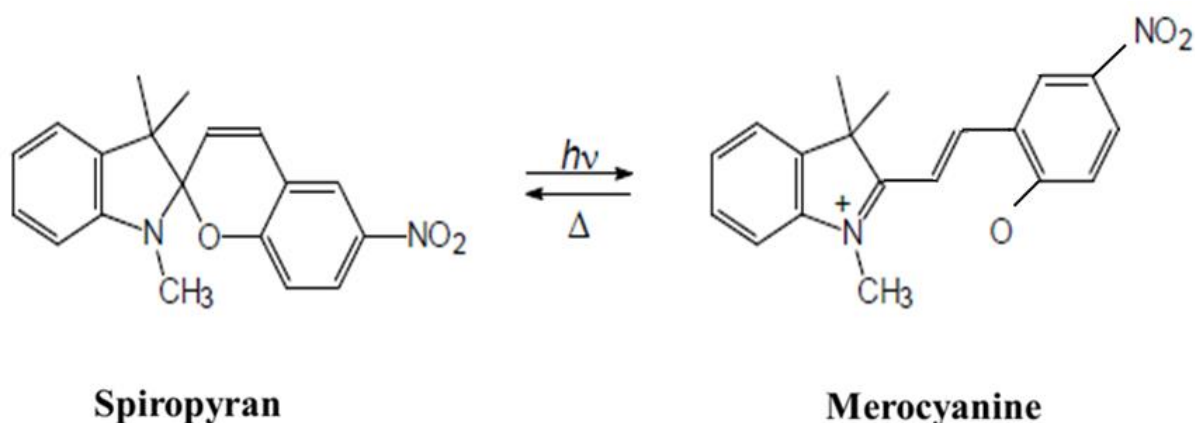


Рисунок 4.2 – Схема фотохромізму спіропірана

На рис. 4.3 представлений загальний вигляд молекули мероціаніна.

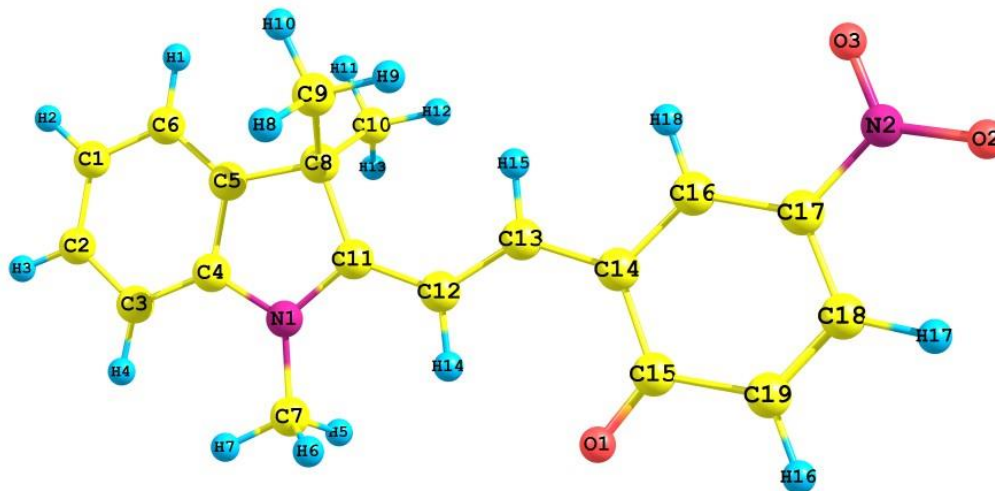


Рисунок 4.3 – Загальний вигляд молекули мероціаніна

4.1 Конформаційні перетворення в молекулі спіропірана

Для побудови потенційної поверхні основного стану молекули спіропірана з кроком $-0,2$ був сканований зв'язок спіроатома і кисню. Сканування виконувалося від відкритої форми молекули з відстанню між атомами Cспіро-О рівним $4,42\text{\AA}$ до закритої форми, з відстанню між атомами Cспіро-О $1,42411\text{\AA}$. На кожному кроці сканування фіксувся зв'язок і проводилася геометрична оптимізація. На рис. 4.4 представлена потенційна поверхня основного стану молекули спіропірана.

Аналізуючи отриманий графік можна визначити, при якій енергії і на якій відстані між атомами Cспіро і О відбувається розрив хімічного зв'язку. На рис.14 різниця між енергіями в зазначених положеннях складає близько $0,9409$ еВ, що відповідає довжині хвилі в $1321,076$ нм.

Як відомо, під дією електромагнітного випромінювання молекула спіропірана змінює не тільки свою структуру, а й електронний спектр поглинання [44]. Для більш детального вивчення фотохромізму в публікаціях [45-47] досліджувалися електронні спектри поглинання спіропірана. Тому, нами також були досліджені електронні спектри поглинання молекул спіропірана і

мероціаніна. Виходячи з рис. 4.5 можна зробити висновок, що молекула спіропірана поглинає УФ-випромінювання (395 нм).

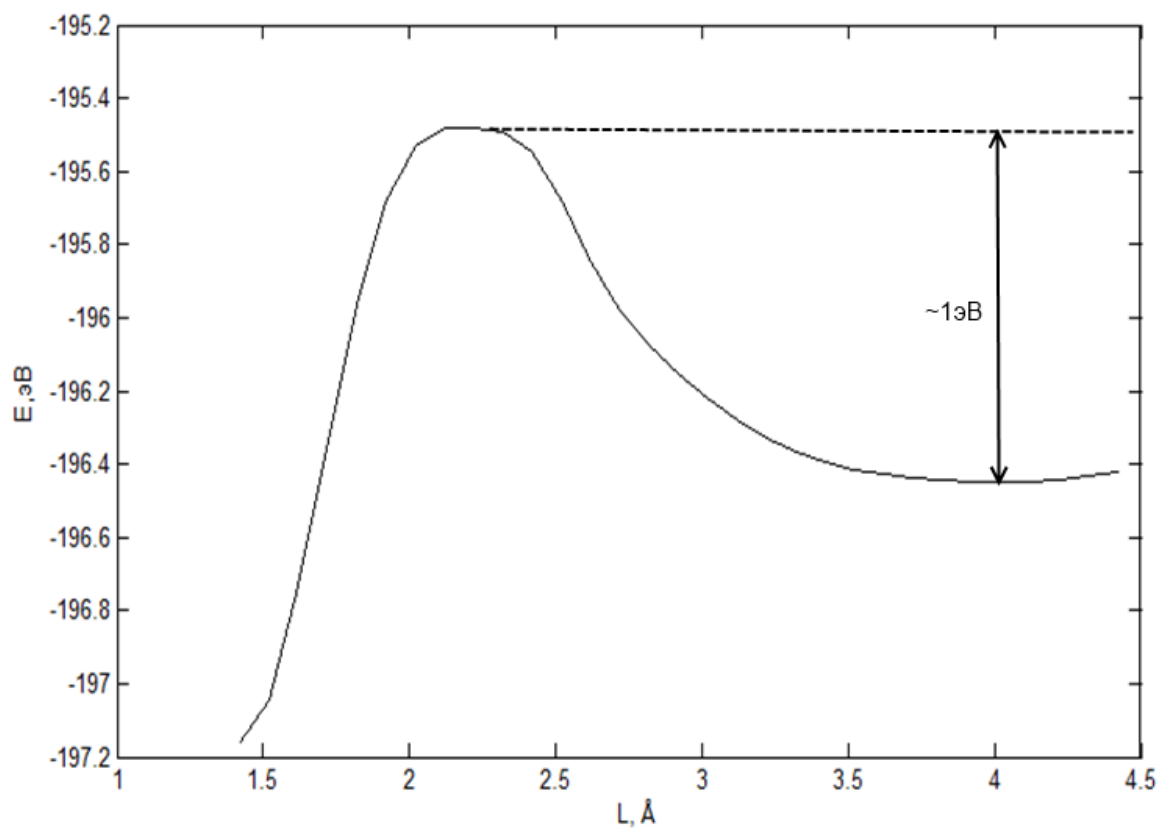


Рисунок 4.4 – Потенціальна поверхня основного стану молекули спіропірана

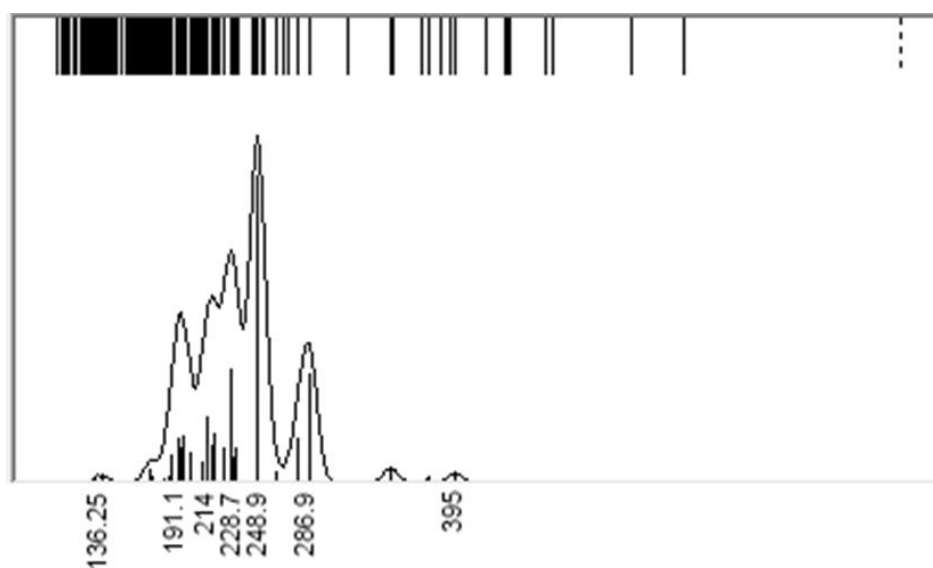


Рисунок 4.5 – Спектр поглинання молекули спіропірана

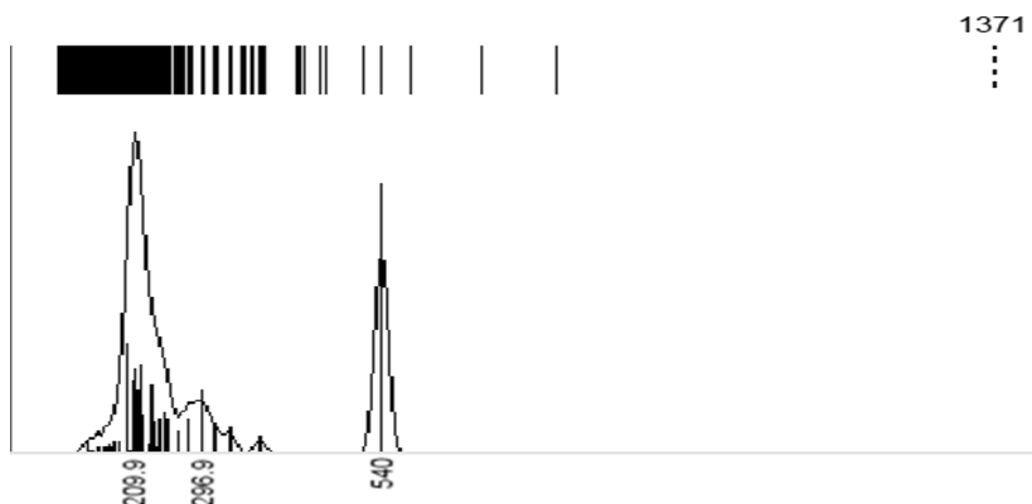


Рисунок 4.6 – Спектр поглинання молекули мероціаніна

За даними довжинами хвиль можна зробити висновок, що молекула мероціаніна поглинає у видимій області (540 нм). Зверху представлені синглетні і триплетні стани. Крайньому триплетному стану відповідає довжина хвилі 1371 нм.

В роботі [48] зроблена спроба пояснити механізм фотохромізму за допомогою побудови діаграми енергетичних станів для закритої і відкритої форм спіропірана, але не досить обґрунтована.

На рис. 4.7 представлений механізм фотохромізму, який був припущений виходячи з потенціальної поверхні основного стану спіропірана і отриманих спектрів поглинання. Спочатку молекула спіропірана знаходиться в основному синглетному стані, після впливу на неї УФ-випромінювання, молекула переходить в збуджений синглетний стан. В результаті інтеркомбінаційного взаємодії (спін-орбітальної взаємодії) молекула із збудженого синглетного переходить в дисоціативний триплетний стан, при якому довжина зв'язку між атомами Сспіро-О збільшується. Молекула в триплетному стані прагне зайняти положення з найменшою енергією, якому відповідає форма мероціаніна. Після того, як на мероціанін подіяли ГЧ-випромінюванням (що відповідає 1eV, - простежується зв'язок з рис. 14), молекула переходить в S₀-стан і знову прагне зайняти положення з найменшою енергією, повертаючись в початковий стан, який

відповідає спіропірану. Цим можна пояснити, чому при згортанні мероціаніна в спіропіран атом О приєднується саме до Сспіро, а не до якогось ще.

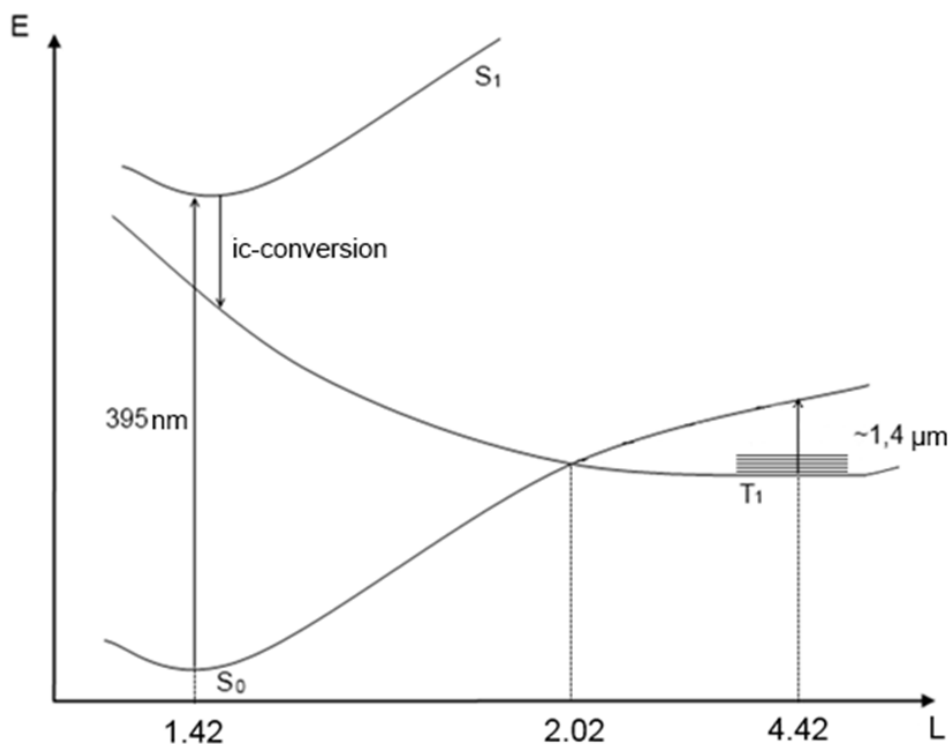


Рисунок. 4.7 – Механізм фотохромізму

Хотілося б звернути увагу на результати, отримані при побудові потенційної 3D-поверхні (рис. 3.8). З рис. 8 видно, що в молекулі можливе утворення потенційних свого роду "енергетичних жолобів". Таким чином, факт приєднання атома О до Сспіро підтверджується результатом, отриманим при побудові потенційної 3D-поверхні.

Рис. 4.9 є уточненням рис. 4.8. На даному малюнку потенційна поверхня молекули спіропірана представлена у вигляді ізоліній, L-відстань між атомами Сспіро-О, Å; θ -торсіонний кут N (1) -C (11) -C (12) -C (13). На цьому малюнку більш детально зображений «енергетичний жолоб», що ще раз є підтвердженням приєднання атома О до Сспіро.

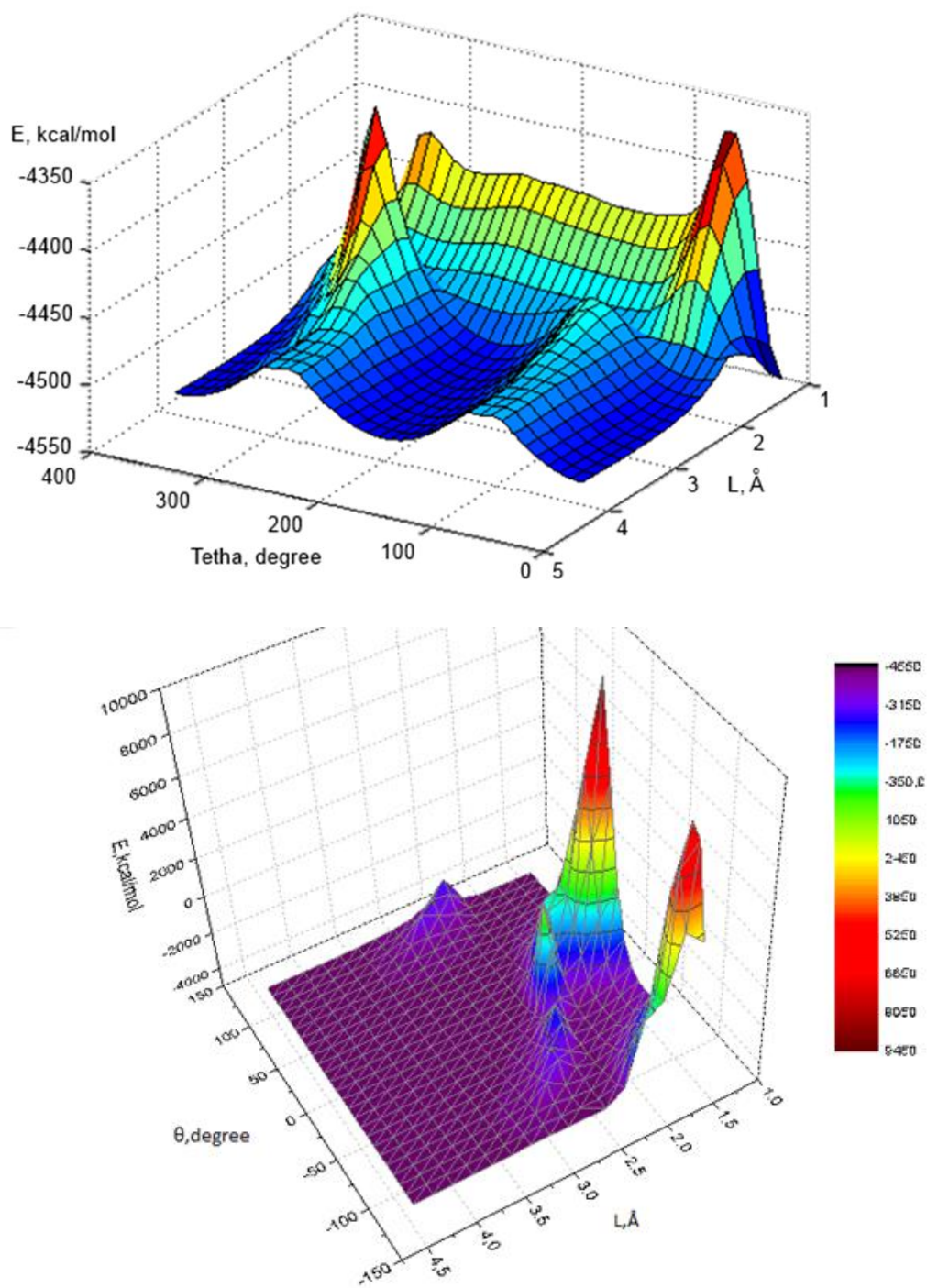


Рисунок 4.8 – Потенціальна 3D-поверхня молекули спіропірана в основному синглетному стані

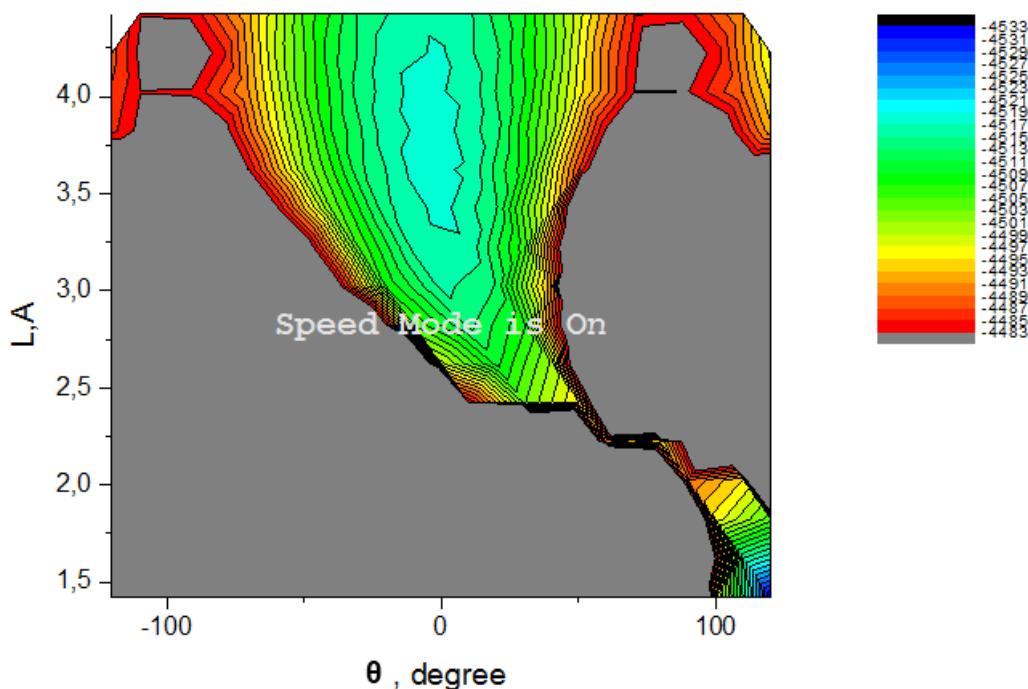


Рисунок 4.9 – Потенціальна поверхня молекули спіропірана в основному синглетному стані

У різних роботах розглядалися різні конформації молекули спіропірана. У роботах [47,49] представлена транс-форма, в роботах [44,50] представлена цис-форма. Тому було припущено, що мероціанін має ротамери. Молекула мероціаніна була отримана після розриву зв'язку Сспіро-О і повторної геометричної оптимізації. Перевірялася можливість існування ротамерів щодо зв'язків С (13) -С (14) і С (12) -С (13). Для отримання ротамерів щодо зв'язків С (13) -С (14) (рис. 4.10) і С (12) -С (13) (рис. 4.12) у «відкритій» формі молекули спіропірана відповідне значення двогранного кута було змінено на 180° .

Існування різних конформацій молекули мероціаніна обумовлено обертанням фрагментів молекули відносно один одного навколо з'єднуючого їх хімічного зв'язку. Різні конформації молекули характеризуються певними значеннями потенційної енергії. Остання змінюється періодично при зміні кута відносно повороту фрагментів молекули і описується потенційною функцією внутрішнього обертання. Критерієм для визначення можливості існування ротамерів служила

величина потенційного енергетичного бар'єру.

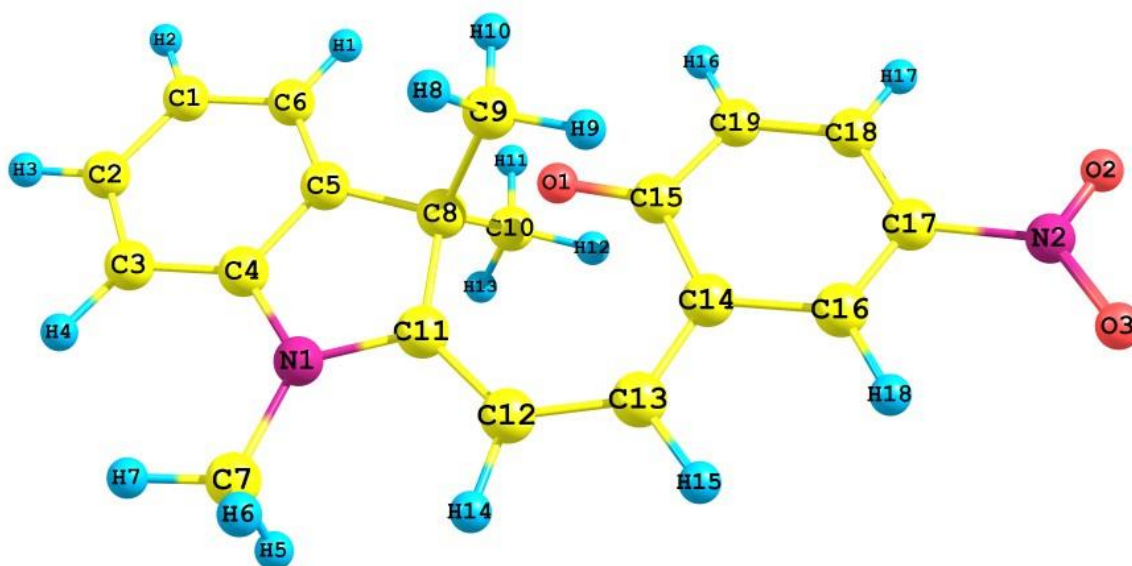


Рисунок 4.10 – Ротамер відносно зв'язку С (12) -С (13)

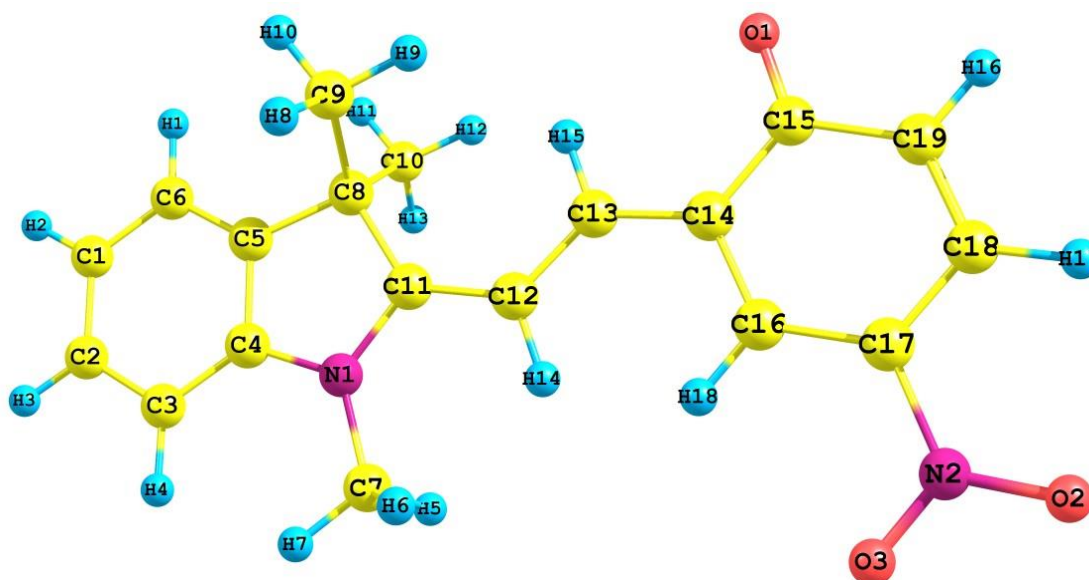


Рисунок 4.11 – Ротамер відносно зв'язку С (13) -С (14)

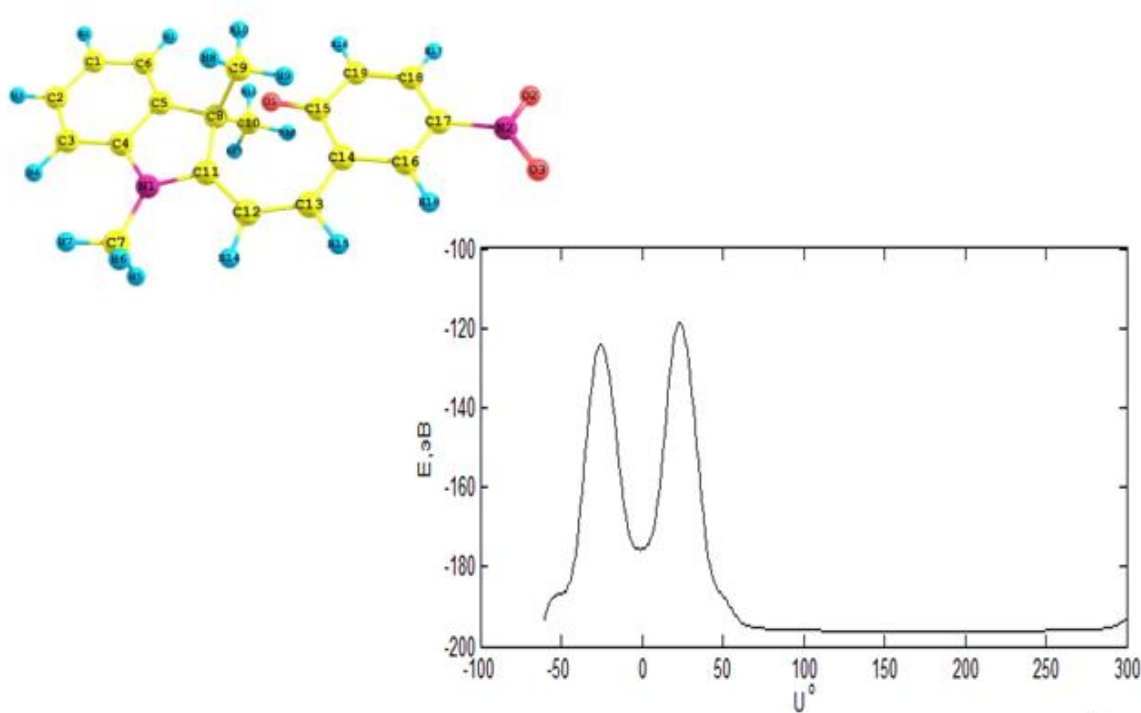


Рисунок 4.12 – Потенціальний енергетичний бар'єр для ротамера відносно зв'язку С (12) -С (13)

Рис. 4.14 присвячений одній з таємниць молекули спіропірана - зміни гібридизації з sp^3 в sp^2 . Про зміну гібридизації з sp^3 в sp^2 при переході від молекули спіропірана до мероціаніну в [51] не йде мова, коли саме і яким чином вона відбувається.

Розрахунок і аналіз потенційних бар'єрів при дослідженні ізомерів «відкритої» форми молекули мероціаніна показали, що обидва ізомери знаходяться в потенційних ямах. Але велика висота (близько 70 еВ) робить існування ізомеру щодо зв'язку С (12) -С (13) неможливим. Швидше за все, таке велике значення потенційного бар'єру вийшло через стеричну перешкоду (при взаємодії атома кисню з фрагментом молекули). Висота ж потенційного бар'єру для ізомеру відносно зв'язку С (13) -С (14) становить 1,6 еВ, що є підтвердженням можливості його існування. Ротамер відносно зв'язку С (12) -С (13) стійкий, так як молекулі складно подолати такий великий бар'єр, ротамер ж щодо зв'язку С (13) -С (14) нестійкий, тому що бар'єр в 1,6 еВ молекула може легко подолати. Таким чином, форма мероціаніна і ротамер відносно зв'язку С (27) -С (28) різновірогідні.

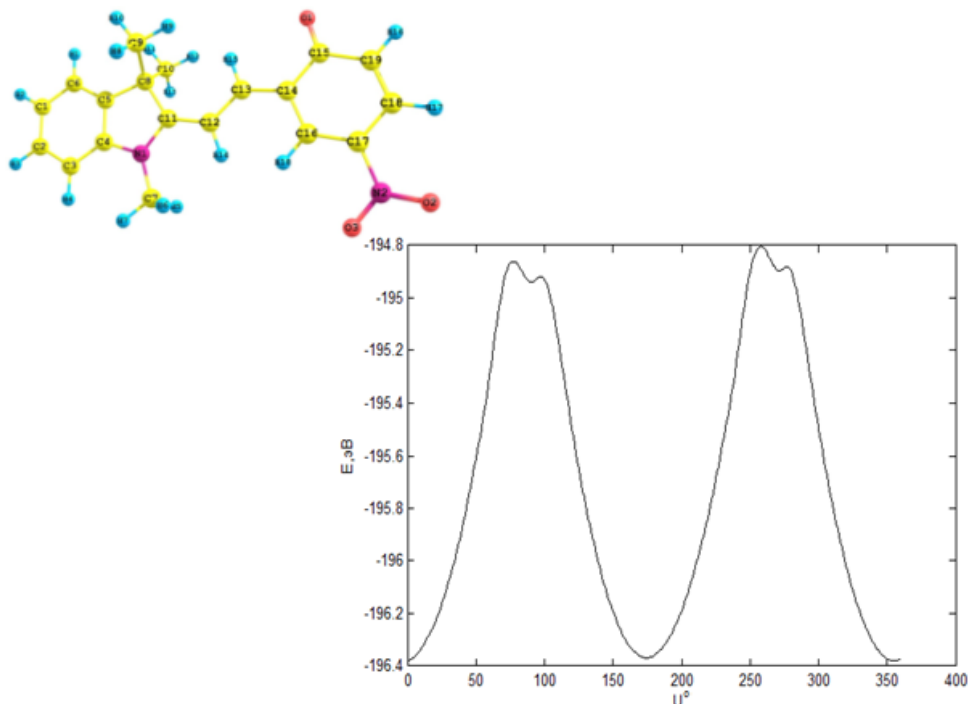
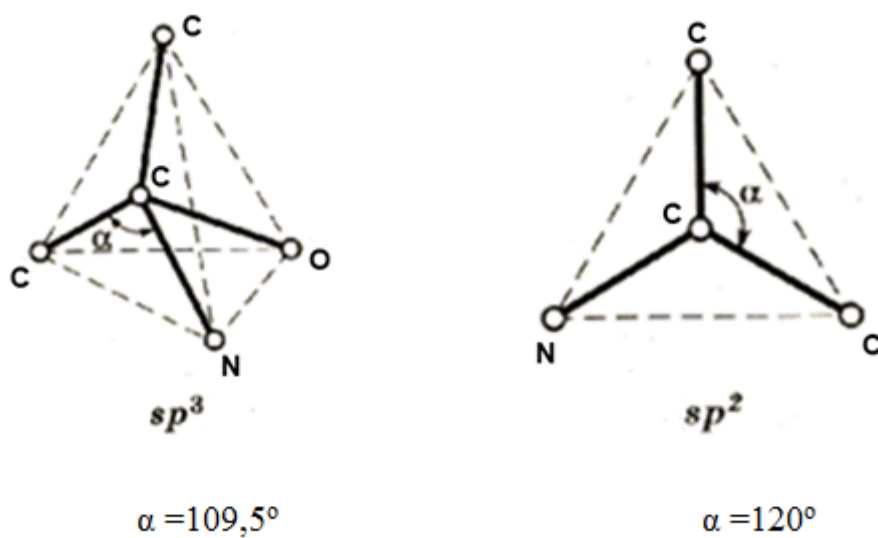


Рисунок 4.13 – Потенціальний енергетичний бар'єр для ротамера відносно зв'язку С (13) -С (14)

У молекулі спіропірана атом Сспіро пов'язаний з іншими атомами 4-ма рівноправними зв'язками. Таким чином, маємо sp^3 гібридизацію. Після розриву зв'язку Сспіро-О, залишається 3 зв'язки, що відповідає sp^2 гібридизації. Відповідні торсіонні кути рівні $109,5^\circ$ і 120° .

Проаналізувавши отримані дані, які представлені в табл. 4.1, ми бачимо, що, дійсно, молекулі спіропірана відповідає sp^3 гібридизація і коли відстань між атомами Сспіро-О дорівнює $2,02\text{\AA}$, в молекулі встановлюється sp^2 гібридизація.

Маршрут зміни гібридизації представлений на рис. 4.15. На графіку видно ключовий момент, коли відбувається перегібридизація, а також видно бар'єр, який підлягає подальшому вивченню.

Рисунок 4.14 – sp^3 , sp^2 гібридизація

Таблиця 4.1 – Кути N-C-C

The distance between <u>Cspiro-O</u> , Å	Angle, °
4.42336	121.330
4.22336	121.619
4.02336	121.856
3.82336	122.062
3.62336	121.660
3.42336	121.177
3.22336	120.848
3.02336	120.575
2.82336	120.370
2.62336	120.386
2.42336	120.622
2.22336	124.401
2.02336	121.102
1.82336	117.832
1.62336	113.6
1.42411	109.598

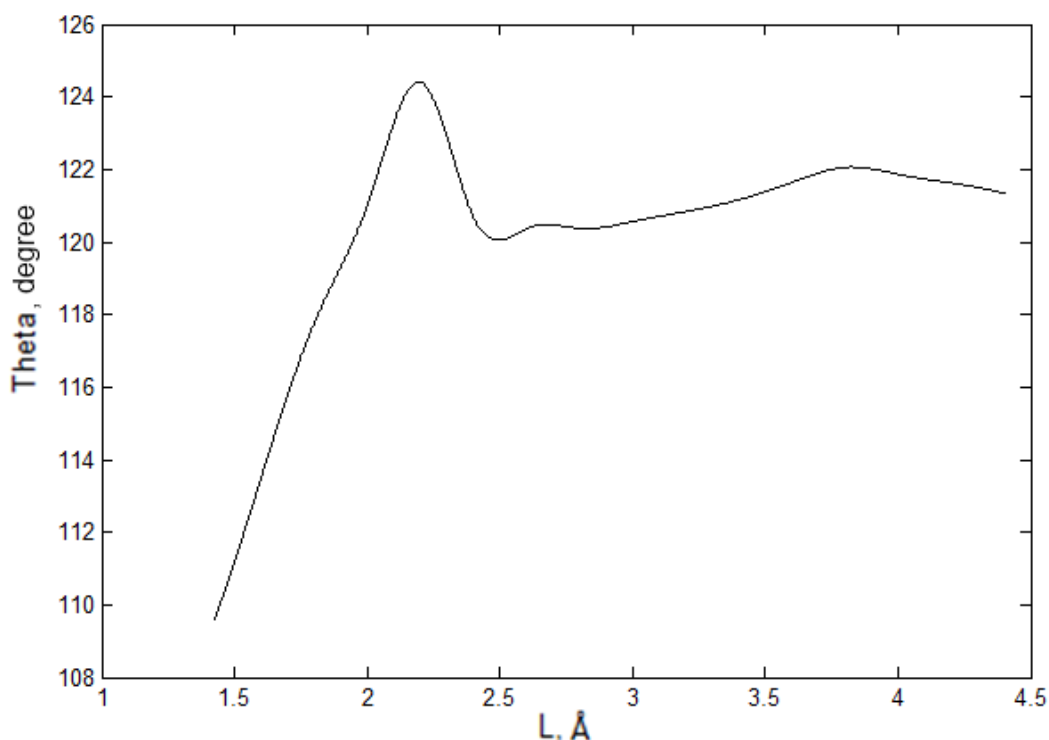


Рисунок 4.15 – Маршрут перегібридизації

Таким чином, ми можемо зробити наступні висновки. В даному розділі:

- При дослідженні конформаційних перетворень «відкритої» форми молекули спіропірана і шляхом аналізу енергетичних бар'єрів було обґрунтовано існування найбільш ймовірних ротамерів.

- Побудована потенційна поверхня основного стану молекули спіропірана дозволяє зробити висновок, що розрив хімічного зв'язку між атомами Сспіро і О відбувається при відстані між ними 2,22 Å і при енергії 195 еВ.

- При цьому в молекулі спіропірана відбувається процес перегібридизації, а саме: на відстані між атомами Сспіро і О у 2,02 Å відбувається перехід від sp^3 -гібридизації до sp^2 -гібридизації.

- Аналіз цих результатів досліджень дозволив уточнити механізм фотохромізму.

- Отримані електронні спектри досліджуваних молекул підтвердили той факт, що молекула спіропірана поглинає УФ випромінювання, а молекула мероціаніна поглинає у видимій області спектра, що призводить до фарбування матеріалу.

4.2 Процеси релаксації мероціаніна

Важливою особливістю спіропірана і продукту його перетворення - мероціаніна є те, що спіропіран поглинає світло в ближній ультрафіолетовій області спектра, а мероціанін - у видимій області [52]. Опромінення полімерного шару, який містить спіропіран, викликає перетворення молекули спіропірана в молекулу мероціаніна з високим квантовим виходом, в результаті чого з'являється негативний видиме зображення. Якщо тепер опромінювати плівку із записаною інформацією у видимій області спектра або тривалий час витримувати її в темнових умовах, то відбувається зворотне перетворення мероціаніна в спіропіран і зображення (записана інформація) зникає. Процес запису-стирання інформації можна багаторазово повторювати.

Незважаючи на великі зусилля вчених, механізми фотохімічних і темнових перетворень в системі спіропіран-мероціанін так і не були вивчені до кінця.

Достовірно невідомо чому і яким чином відбувається трансформація спіропірана в мероціанін і навпаки. Без повного розуміння цього процесу неможливо спроектувати ні один пристрій, придатний для використання поза лабораторними умовами. Деякі дослідження пояснюють механізм фотохромізму спіропірана через збуджені стани [53-59], інші ж пояснюють механізм як ланцюжок конформаційних перетворень [60-62].

З розвитком комп'ютерної техніки та інформаційних технологій потреба в розвитку фотографічного запису інформації з використанням фотохімічних процесів в реєструючих середовищах істотно знизилася. Однак, з'явилися нові проблеми, пов'язані з мініатюризацією елементів пам'яті комп'ютерної техніки майбутнього, які будуть виконані на окремих молекулах. Автори даної роботи помітили, що система спіропіран-мероціанін може бути використана як керуючий елемент в комп'ютерах майбутнього [63,64]. Це пов'язано з тим, що структура π -орбіталей молекули спіропірана не сприяє переносу заряду уздовж довгої осі молекули, в той час як π -орбіталі мероціаніна делокалізовані по всій молекулі, що є запорукою можливості перенесення електрона вздовж довгої осі молекули,

тобто провідності молекули. У зв'язку з цим вивчення механізмів перетворень від спіропірана до мероціаніна і навпаки знову стало актуальним.

Даний розділ присвячений вивченню механізмів стирання записаної інформації, тобто перетворення молекули мероціаніна в спіропіран.

Структурні відмінності між досліджуваними молекулами полягають в тому, що молекула мероціаніна має плоску структуру, а в молекулі спіропірана індоліновий і фенільний (бензопірановий) фрагменти розташовані ортогонально один до одного. Звідси випливає, що при перетворенні молекули мероціаніна в молекулу спіропірана один фрагмент повинен повернутися на 90° відносно іншого. Крім того, ланцюжок атомів $-CH-CH-$, що з'єднує фенільний фрагмент зі спіроатомом вуглецю, при переході від мероціаніна до спіропірану повинен змінити транс-конфігурацію на цис-конфігурацію.

Розрахунки показали, що при конформаційних перетвореннях проявляються потенційні бар'єри, вид яких представлений на рис. 26. Видно, що для повороту фенільного фрагмента на 90° необхідна енергія близько 1,5 еВ

При проведенні розрахунків з використанням МОРАС ми зафіксували перпендикулярну орієнтацію фенільного фрагмента і наближали атом кисню до спіроатому. Всі інші відстані і кути при цьому оптимізувалися. Отримані результати наведені на рис. 4.16.

Як випливає з рис. 4.17, темнове перетворення мероціаніна в спіропіран по оптимізованому маршруту (крива 1) вимагає подолання енергії активації близько 16 ккал / моль ($\sim 0,7$ еВ). При такій величині бар'єру молекула мероціаніна проявляє нестабільність, однак реакція протікає досить повільно. Якщо ж повернути фенільний фрагмент на 90° , енергетичних бар'єрів на шляху до спіропірану немає, тому зворотне перетворення $MS \rightarrow SP$ відбувається швидко.

І загалом, в кінці маршруту атоми молекули виявлялися суворо в положеннях, що і в молекулі спіропірана, що можна пояснити зміною потенційної поверхні з "вузькою стежкою", яка була описана в попередньому пункті.

Такий результат надихнув нас на дослідження енергетичної структури молекули мероціаніна в залежності від кута повороту фенільного фрагмента. На

рис.28 наведені результати розрахунку енергетичної структури основного та збуджених синглетних і триплетних станів молекули мероціаніна.

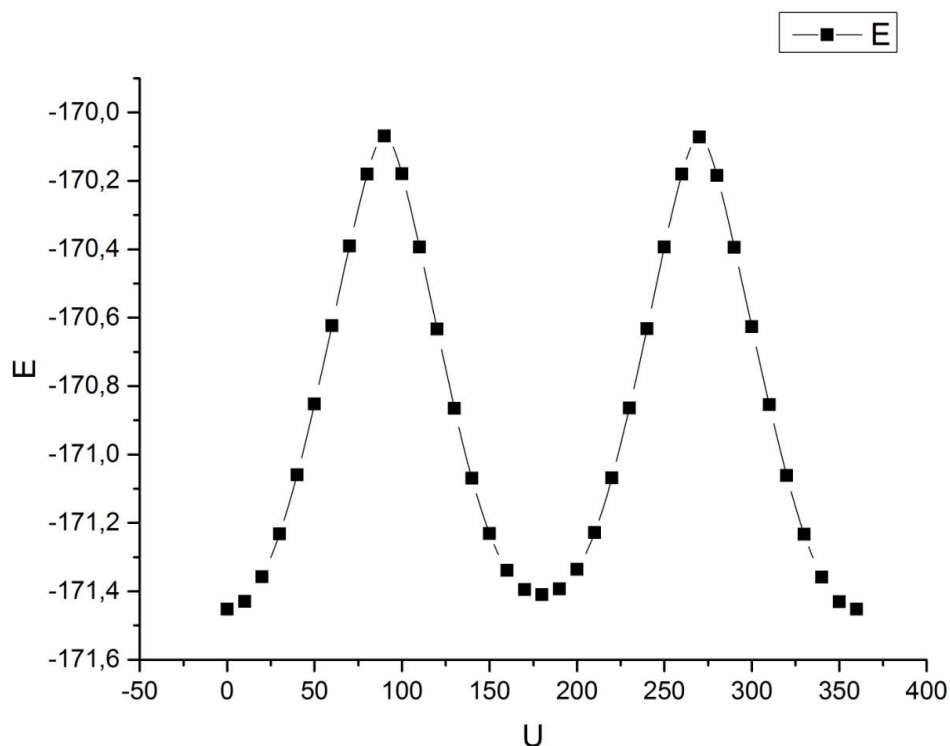


Рисунок 4.16 – Потенціальний бар'єр для ротамеру відносно зв'язку C(27)-C(28)

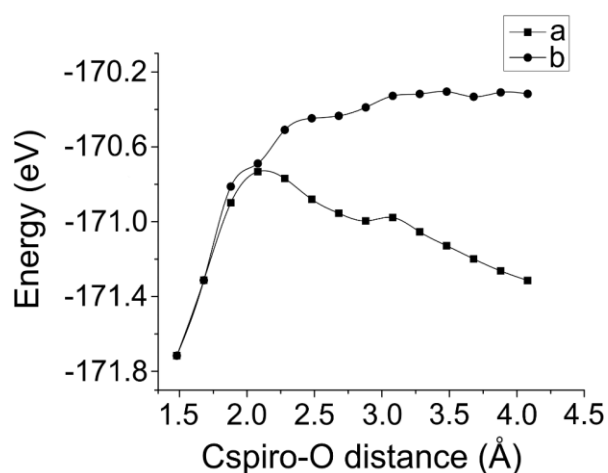


Рисунок 4.17 – Залежність енергії електронної системи молекули від відстані Cspiro-O в разі звичайного переходу MC → SP (a) і перехід MC → SP з фіксованим кутом 90° між індоліновим і фенільним фрагментами молекули (b)

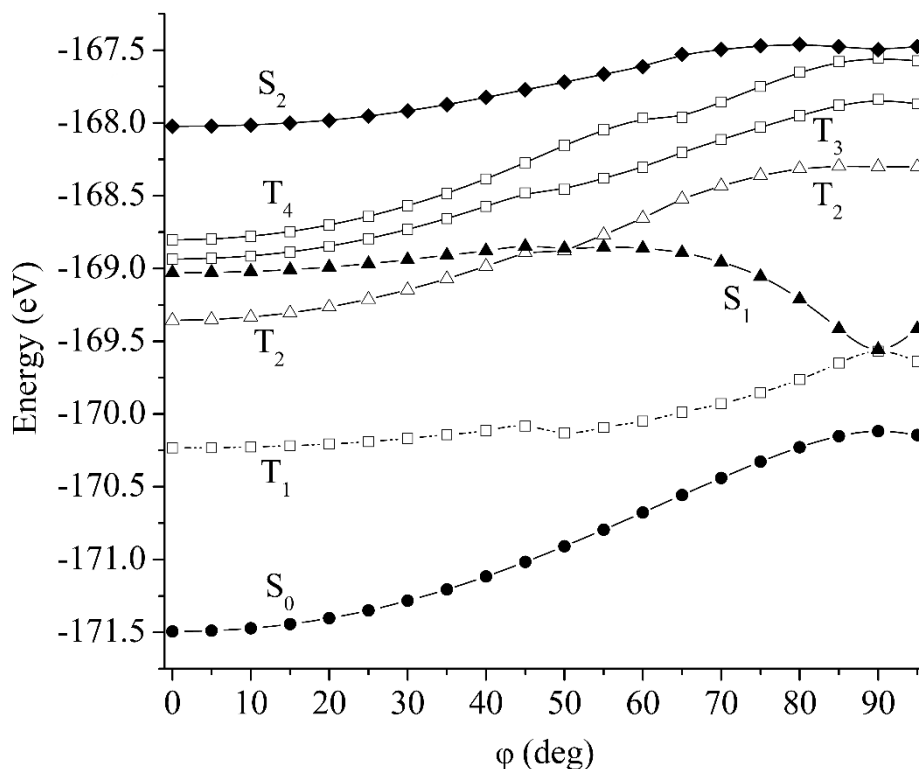
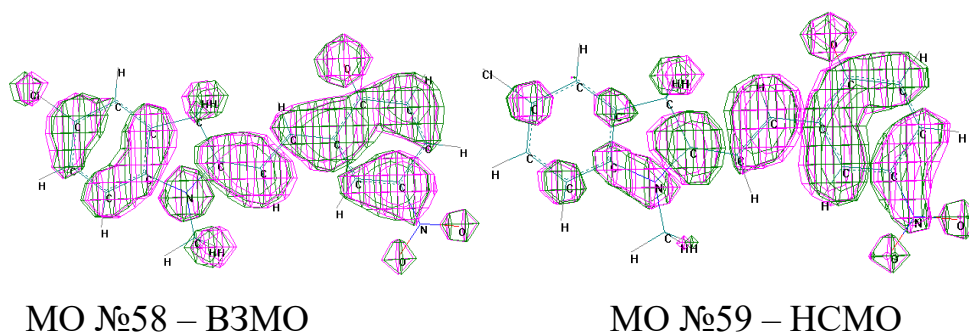


Рисунок 4.18 – Енергетична структура молекули мероціаніна в залежності від кута повороту фенільного фрагмента відносно площини молекули

Аналіз результатів даного дослідження показав, що енергія основного стану молекули при такому повороті фенільного фрагмента збільшилася на 1,376 еВ, що значно перевищує бар'єр при оптимальному маршруті перетворення молекули мероціаніна в молекулу спіропірана. Енергія T_1 стану збільшилася на 0,6 еВ. Для інших триплетних станів підвищення енергії істотно більше.

Особливої уваги заслуговує енергетична поверхня S_1 - стану. При збільшенні кута повороту від 0 до 50° енергія S_1 - стану підвищується на 0,18 еВ, а потім істотно знижується, досягаючи свого мінімуму при 90° . Зазначена величина бар'єра в збудженому стані абсолютно неістотна для протікання процесу повороту фенільного фрагмента на 90° .

Причиною зниження енергії молекули в S_1 -стані є той факт, що фрагмент ВЗМО на зв'язку $NC-Ph$ має зв'язуючий характер, а НСМО на тому ж зв'язку - розпушуючий характер. Відповідні МО мають вигляд:



Розрахована величина енергії збудження молекули мероціаніна в S_1 - стані становить 2,465 еВ, в той час як при 90° -й орієнтації фрагментів енергетична відстань ΔE ($S_0 \rightarrow S_1$) зменшується до 0,58 еВ. Таке зменшення енергетичної відстані значно прискорює безвипромінювальний перехід в основний стан. А оскільки енергія молекули в цьому стані (1,376 еВ) значно перевищує величину енергетичного бар'єру ($\sim 0,7$ еВ на шляху до структури спіропірана, то процес фотохімічного перетворення мероціаніна в молекулу спіропірана протікає з високою ефективністю.

З вигляду МО основного і збудженого станів мероціаніна випливає, що не тільки зв'язок C-Ph в збудженому стану має розпушуючий характер (а звідси і обертання фенільного фрагмента навколо осі C-Ph), але подібний характер має і зв'язок Cспіро-C (проте, внесок атома C на формування МО S_1 -стану істотно зменшений). Тому ми розраховали і можливі ефекти від обертання індолінового фрагмента молекули навколо зв'язку Cспіро-C. Результат такого розрахунку показаний на рис. 4.19.

Перше, що кидається в очі, це те, що обертання обох фрагментів на 90° тільки підвищує енергію S_1 - стану і не наближає структуру молекули до конфігурації, необхідної для створення молекули спіропірана. Поворот тільки одного індолінового фрагмента молекули навколо осі Cспіро-C буде заважати перетворенню молекули мероціаніна в молекулу спіропірана внаслідок стеричних утруднень на шляху зменшення відстані Cспіро-O. Величина бар'єру для здійснення повороту індолінового фрагмента досягає 0,22 еВ. Цей факт трохи загальмує поворот індолінового фрагмента щодо фенільного (співвідношення

ймовірностей повороту індолінового і фенільного фрагментів становить 0,2), в результаті чого квантовий вихід фотоперетворення мероціаніна в спіропіран залишиться високим (~ 80%).

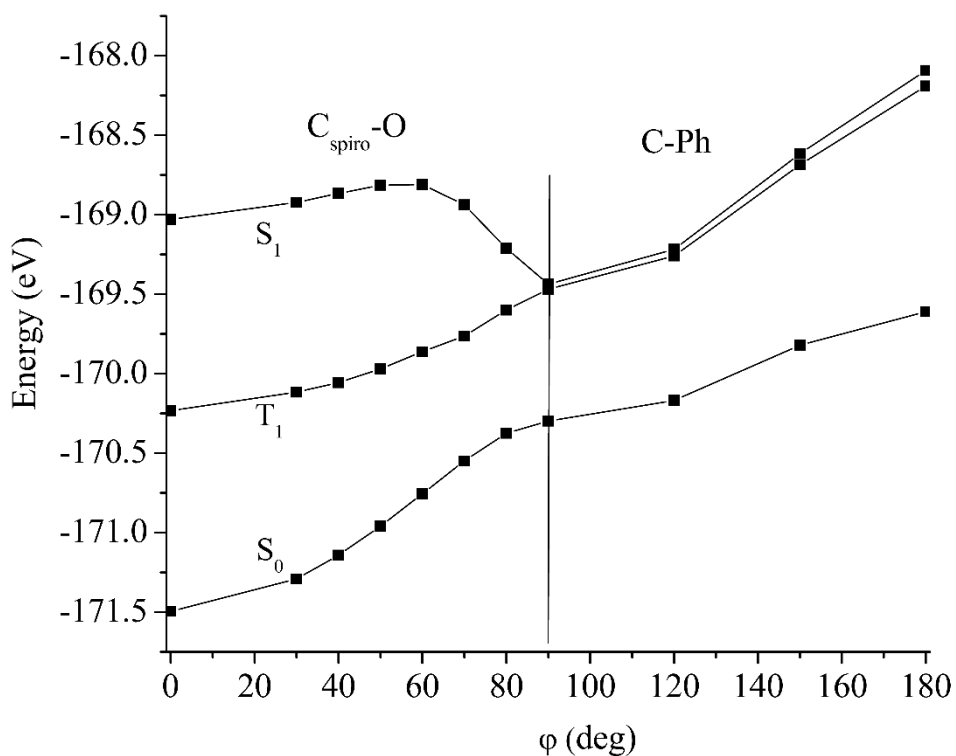


Рисунок 4.19 – Залежність енергії основного та збуджених станів від кута повороту індолінового фрагмента молекули навколо осі C_{spiro}-C (від 0 до 90 °), а потім додаткового повороту фенільного фрагмента від 0 до 90 ° (на графіку від 90 ° до 180 °)

Таким чином, тільки поворот фенільного фрагмента навколо осі C-Ph на 90° забезпечує повернення молекули мероціаніну до спіропірану. Цьому сприятиме і той факт, що в 90°-й конфігурації практично без перешкод (порядок C-C-зв'язку близький до нуля) відбудеться зміна структури містка -CH-CH- від транс- до цис-конфігурації, властивої для молекули спіропірана.

На підставі проведених квантово-хімічних досліджень та порівняння результатів теоретичних досліджень з результатами експерименту в роботі зроблені наступні висновки.

1. Молекула мероціаніна може перетворитися в молекулу спіропірана в темнових умовах, подолавши потенційний бар'єр висотою $\sim 0,7$ еВ.

2. Поворот фенільного фрагмента відносно площини молекули на 90° без одночасної зміни всіх інших параметрів молекули (оптимізації структури молекули) збільшує енергію молекули на 1,376 еВ.

3. Оптимізація структури молекули мероціаніна з 90° -й орієнтацією фенільного фрагмента несуттєво знижує енергію системи.

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

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

6. Конкуруючим процесом до повороту фенільного фрагмента відносно площини молекули на 90° є можливість такого ж повороту індолінового фрагмента навколо осі Сспіро-С, який не призводить до перетворення молекули мероціаніна в молекулу спіропірана, а лише знижує величину квантового виходу фотоперетворення мероціаніна в спіропіран на 20% .

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

4.3 Траєкторія трансформації молекули спіропірана в мероціанін при протонуванні

Протонування молекули в слабких кислотних умовах призводить до трансформації СП в мероціанін без впливу випромінювання [65,66].

Як відомо, протонування відбувається при гетероатомі, але зазвичай

протонування при атомі N в нітрогрупі замісника не розглядають. У дослідженнях, присвячених цьому явищу, розглядаються протоновані форми молекули спіропірана, у яких протон приєднаний до атому N індолінового фрагмента або до атому O [39,65,67-73].

Однак, поки залишається не ясним, який з цих атомів є найбільш імовірним центром протонування і який механізм переходу спіропірана в мероціанін через протонування.

Метою даного розділу і був пошук відповідей на ці питання.

Перед дослідженням механізму трансформації спіропіран-мероціанін через протонування було необхідно виявити найбільш ймовірний центр протонирования спіропірана, оскільки від цього повинно істотно залежати стабільність молекули.

Зазвичай протонування відбувається за місцем з найбільшою електронною щільністю, тобто по гетероатомі. Молекула спіропірана має три таких реакційно-здатних центри: N (11), O (30), N (37) в нітро-групі.

Для визначення центру протонування молекул спіропірана і мероціаніна були проаналізовані величини, які характеризують електронну будову досліджуваних молекул: ефективні заряди і електронні щільності на гетероатомах, а також енергії протонування молекул Сп і Мц.

Порівняльний аналіз значень електронної щільності (табл. 4.2) на гетероатомі в молекулах Сп і Мц дозволяє зробити наступний висновок: В цілому, електронна щільність як в Сп, так і в Мц більше у атома кисню. Але, зіставляючи значення щільності для кисню та азоту, ми бачимо, що для Мц різниця становить 20%, а для Сп 9%.

Таблиця 4.2 – Електронна щільність на атомах азоту і кисню

Атом	Сп	Мц
O(30)	6,2121	6,3431
N(11)	5,6773	5,2

Можна сказати, що і O, і N є ймовірними центрами протонування. Зіставлення величин електронної щільності для Мц вказує на більш високу

реакційну здатність атома кисню.

Порівняння зарядових характеристик (табл. 4.3) показує, що в Мц найбільший негативний заряд концентрується на атомі О, в той час, як в спіропірані значення зарядів відрізняються несуттєво.

Таблиця 4.3 – Зарядовим характеристики (в одиницях заряду електрона)

	Сп	Мц
N(11)	-0,227	-0,2
O(30)	-0,212	-0,345
N(37)	0,574	0,5756

З вищесказаного випливає, що в Мц атом кисню має більшу електронодонорну і, як наслідок, протоніоакцепторну здатність. Таким чином, можна зробити висновок, що потенційним реакційним центром в молекулі мероціаніна є О (30). На N (37) в обох молекулах сконцентрований позитивний заряд, отже, даний атом не може бути центром протонування. Підтвердженням вищесказаного про реакційний центрі Сп і Мц може стати аналіз заселеності атомних орбіталей (АО) (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Заселеність атомних орбіталей (АО)

	S _O	P _{xO}	P _{yO}	P _{zO}	S _N	P _{xN}	P _{yN}	P _{zN}
Сп	1,8702	1,2789	1,747	1,3159	1,5663	1,1612	1,1398	1,3594
Мц	1,9114	1,2996	1,7215	1,4107	1,4432	1,055	1,0366	1,6651

На рис.30 відображені значення енергій протонованого спіропірана і мероціаніна в залежності від локалізації протона, а також енергій катіонів Сп і Мц. З рис. 4.20 видно, що в катіонній формі енергетично вигідним є мероціанін. Приєднання атома водню до обох форм молекули в положення N (37), навпроти, енергетично не вигідно. Імовірність приєднання протона до N (11) і О (30) в катіоні спіропірана відрізняється несуттєво. Для катіона мероціаніна значний

виграш енергії має приєднання протона до атому кисню. Протонування на кисні O (30) в пірановій частині значно стабілізує мероціанін.

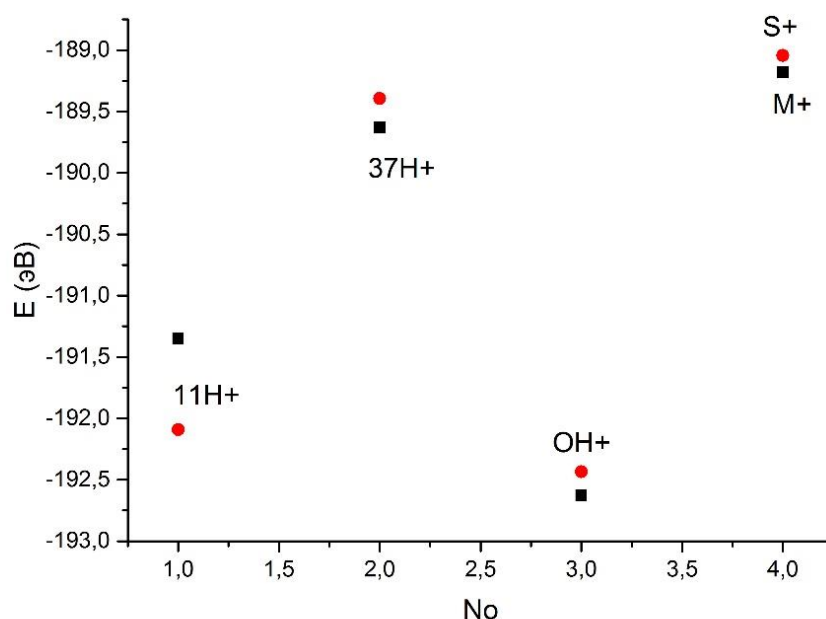


Рисунок 4.20 – Енергії протонування спіропірана і мероціаніна

(Чорний квадрат відповідає формі мероціаніна, червоний кружок - спіропірана, "S +" - катіон спіропірана, «M +» - катіон мероціаніна, «OH +» - протон біля атому кисню, «37H +» - протон біля азоту під номером 37, «11H +» - протон біля азоту під номером 11)

Таким чином, виходячи з отриманих значень електронних характеристик і значень енергій молекул можна зробити висновок, що в Сп атоми O і N є ймовірними центрами протонування, а в Мц найбільш ймовірний центр протонирования - атом кисню.

Для вивчення переходу Сп - Мц було промодельоване розкриття Сп у випадку приєднання протона до атому O і до атому N.

На рис. 4.21 зображені потенційні поверхні переходу протонізованого спіропірана в протонований мероціанін.

Як видно з рис. 4.21, коли відбувається розкриття спіропірана, протонований при атомі N, має місце енергетичний бар'єр величиною 1,08 еВ. Після приєднання

протона до О (30) відстань Сспіро-О збільшується до 2,86 Å, що призводить до розриву зв'язку. Таким чином, протонування атома О в піранової частини молекули спіропірана призводить до безбар'єрного розкриття кільця і переходу в мероціанін.

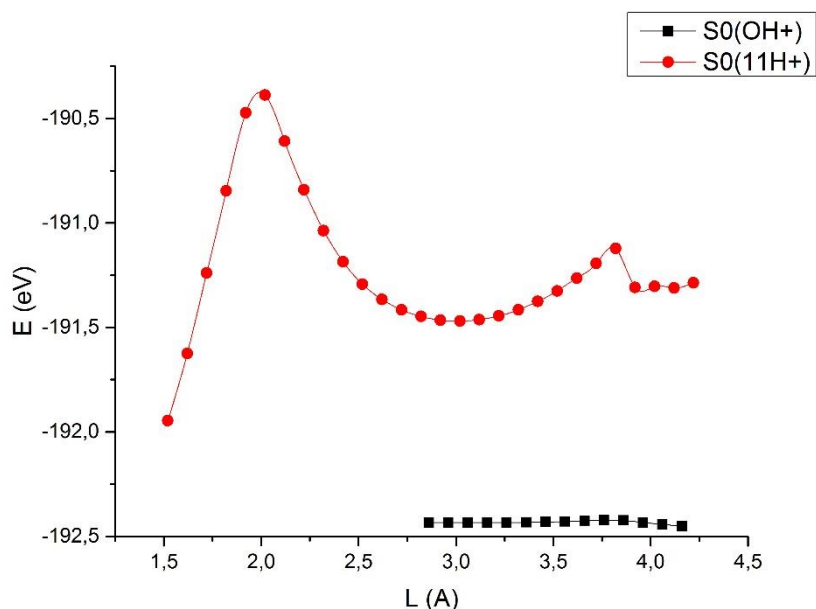


Рисунок 4.21 – Траєкторія переходу СПН + \rightarrow МЦН +

(Чорний колір - протон знаходиться близько атома О; червоний колір - протон знаходиться близько азоту піранового кільця (N11 на рис. 11))

Протонування біля атома О молекули спіропірана значно зменшує електронну щільність зв'язку Сспіро-О, що призводить до її розкриття. Протонування Сп біля N акумулює електронну щільність зв'язку Сспіро-О, яка значно стабілізує Сп.

При протонування на атомі N молекула спіропірана стабільна. Щоб перетворити молекулу Сп в Мц необхідно подолати енергетичний бар'єр, в той час як при розкритті Сп, протонованому біля О, бар'єр відсутній.

Можна припустити, що в механізмі розкриття протонованого Сп в Мц присутній перехід протона від атома N до атому О.

Перехід протона від атома N індолінового фрагмента до атому О був промодельований і зображений на рис.31. Як можна бачити, при такому переході

протона доводиться долати енергетичний бар'єр величиною 1,9 еВ.

Прискорити перехід протона від атома N до атому O можна за допомогою молекули води. Молекула води має високу провідність і протони пересуваються в даному середовищі дуже швидко. З рис. 4.22 видно, що в присутності води відстань N-H подовжується до 6,4 Å, що говорить про розрив цього зв'язку. У той же час, в молекулі води відстань O-H дорівнює 2,4Å. Таким чином, протон молекули спіропірана приєднується до молекули води, що спонукає її до втрати свого протона, який приєднується до атому O молекули спіропірана і призводить до безбар'єрного перетворення спіропірана в мероціанін.

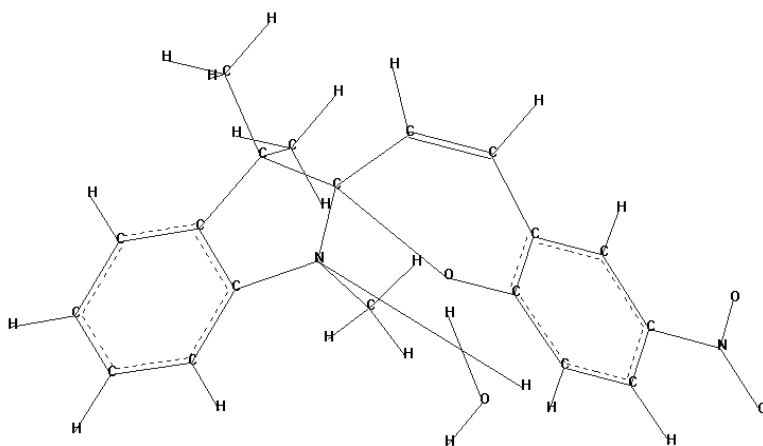


Рисунок 4.22 – Вплив молекули води на протонований спіропіран

На підставі проведених квантовохімічних обчислень і порівняння результатів розрахунку з експериментальними даними зроблені наступні висновки.

1. Показано, що найбільш ймовірними центрами протонування молекул спіропірана і мероціаніна є атоми азоту N (11) і кисню O (30).

2. Показаний маршрут переходу протона від атома N (11) до атому O (30) в молекулі спіропірана, що характеризується наявністю потенційного бар'єру.

3. Запропоновано механізм трансформації спіропірана в мероціанін через протонування по атому кисню. Крім того, розкриття спіропірана може здійснюватися шляхом протонування по атому азоту N (11), перенесення протона від N (11) до O (30) і, як наслідок, здійснюється безбар'єрне розкриття молекули

спіропірана.

4. Присутність води прискорює процес переходу протона від атома N до атому O.

4.4. Роль зарядового стану молекули і зовнішнього електричного поля в функціонуванні молекулярних перемикачів на основі молекули спіропірана

Система спіропіран-мероціанін - дуже складна система і тому до сих пір не вивчені фізичні і хімічні процеси, які відбуваються при перетвореннях в цій парі. Спроби вирішити проблему шляхом розгляду виду потенційних поверхонь електронної систем в збуджених станах поки не увінчалися успіхом. Тому в даному розділі автори вивчали можливість взаємоперетворення в заряджених станах досліджуваної молекулярної системи, а також в зовнішньому електричному полі.

Як видно з геометричної структури спіропірана, атом кисню O (30), який є замісником в фенільному фрагменті, приєднаний до спіроатому вуглецю, замикаючи шестичленне кільце. При цьому спіроатом вуглецю характеризується sp^3 -гібридизацією атомних орбіталей. В результаті, маємо дві незалежні π -електронних системи. Порушення молекули спіропірана призводить до розриву зв'язку Cспіро-O і $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридизації атомних орбіталей. Як наслідок, утворюється молекула мероціаніна, яка має плоску структуру і єдину π -електронну систему. Якщо таку молекулу помістити між електродами (для цього на кінцях довгої осі молекули приєднані активні замісники) і з електрода перенести на молекулу електрон або дірку, то заряд без втрат буде перенесений через молекулу до іншого електрода.

У даній роботі ми будемо шукати механізми перетворення молекули спіропірана в мероціанін в зміненому зарядовому стані і при дії зовнішнього електричного поля.

Перш за все, розглянемо енергію електронної системи молекул в різних зарядових станах. Результати розрахунків наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Енергія електронної системи в основному стані молекули (нейтральні і катіонні форми)

Молекула	E, eV	E _i , eV	Молекула	E, eV	E _i , eV
Мероціанін	-1,4946	7,05	Спіропіран	-71,899	7,80
Мер-9H	-2,7304	6,45	Спір-9H	-74,684	7,36
Мер-9H ⁺	-6,2768		Спір-9H ⁺	-67,324	
Мер-28H	-0,9296	7,91	Спір-28H	-71,359	8,14
Мер-28H ⁺	-3,0167		Спір-28H ⁺	-63,223	
Мер-ОН	-4,6502	6,69	Спір-ОН	-74,094	6,87
Мер-ОН ⁺	-7,9589		Спір-ОН ⁺	-67,221	
Мер ⁺	-4,4401		Спір ⁺	-64,095	

Для більшої наочності отриманих результатів зобразимо їх на графіку (рис. 4.23).

Як і очікувалося на підставі експериментальних даних, електронна система молекули спіропірана характеризується меншою величиною енергії. Отже, основною формою досліджуваної молекули є молекула спіропірана, а молекула мероціаніна може (при невеликій величині бар'єру) проявляти нестабільність. Іонізація молекули, яка буде існувати при перенесенні дірки через молекулу, стабілізує молекулу мероціаніна, що важливо для протікання електричного струму через неї. При цьому дірка локалізована на верхній зайнятій молекулярній орбіталі (ВЗМО). Величини енергій іонізації молекул наведені в табл.7. Для забезпечення провідності молекули потрібно перевести молекулу з спіропірана в форму мероціаніна.

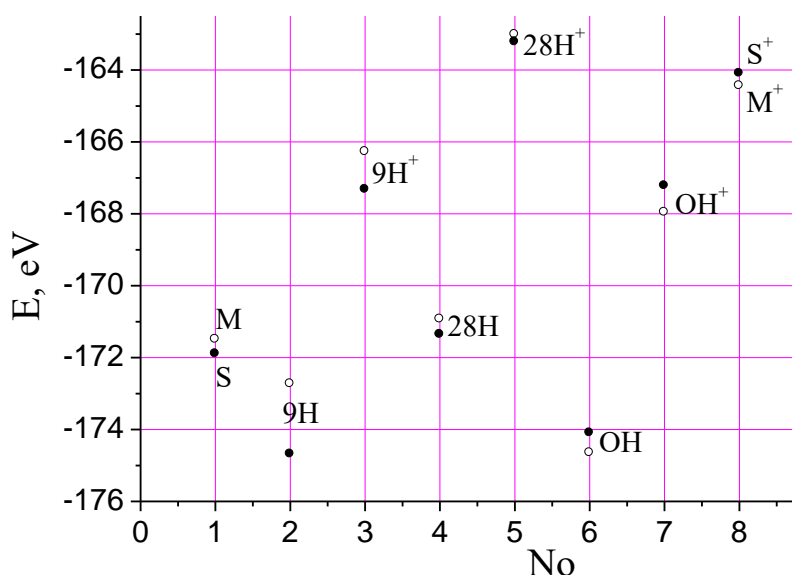


Рисунок 4.23 – Нейтральні і катіонні форми спіропірана (•) і мероціаніна (◦)

Для знаходження такої можливості ми розглянули різні варіанти приєднання атома водню до досліджуваних молекул.

Для створення геометричної структури з атомом водню його спочатку поміщали над обраним атомом (над площиною молекули або фрагмента молекули), а потім оптимізували структуру молекули. Як впливає з рис. 4.23, приєднання атома водню до атома азоту N (9) тільки додатково стабілізує молекулу спіропірана, даючи вигоду енергії в 2,8 еВ. Отже, така реакція буде сприяти поверненню молекули мероціаніна до спіропірану. Для того, щоб приєднати атом водню, необхідно, щоб у навколишньому середовищі перебували молекулярні структури, у яких енергія зв'язку атома водню нижче 2,8 еВ. Однак, перемикання від спіропірана до мероціаніну в такому випадку не відбувається. Але вдалося виявити інший невідомий раніше ефект: приєднання атома водню до молекули спіропірана призводить до розриву зв'язку N-Cspiro. Крім того, це призвело до $sp^3 \rightarrow sp^2$ -перегібридації атомних орбіталей спіроатома. Але це не розширило π -електронну систему. Так що в новій формі молекула може проводити електричний струм уздовж довгої осі молекули.

З іншого боку, приєднання атома водню до N (9) мероціаніна розриває π -електронну систему, а отже і припиняє провідність молекули уздовж довгої осі.

Цей ефект може бути використаний для побудови молекулярного перемикача.

Приєднання атома водню до атома азоту нітро-групи енергетично не вигідно і не вплине на рівновагу між молекулами спіропірана і мероціаніна.

Цікавий результат спостерігається при приєднанні атома водню до атома кисню. Це призводить до значного зниження енергії електронної системи мероціаніна і його стабілізації. При цьому енергетичний вигравш від приєднання атома водню до атома кисню в молекулі спіропірана менший, ніж у випадку з N (9). Однак, приєднання атома водню до атома кисню призводить до розриву зв'язку O-Сспіро. А це означає як початок перемикання, так і стабілізацію мероціаніна. В обох випадках розриву зв'язків відбулася перегібридизація $sp^3 \rightarrow sp^2$. Тільки поки не ясно, як управляти процесом перемикання, яке виникає при приєднанні атома водню до атома кисню.

Тепер розглянемо можливість перенесення електрона через досліджувані молекули. В цьому випадку електрон може рухатися через молекулу, використовуючи нижню вільну молекулярну орбіталь (НСМО). Результати розрахунків наведені в табл. 4.6 і на рис. 4.24.

У табл. 4.6 крім енергії електронної системи в аніонів спіропірана і мероціаніна наведені дані по енергії спорідненості E_A молекул до електрону. Впадає в очі той факт, що спорідненість спіропірана-9Н негативне. Логічно припустити, що в такому разі перенесення електрона з електрода на цю молекулу буде малоймовірним. Якби молекула була вільною, то таке перенесення було б неможливим. Можливим же його робить додаткове зниження енергії за рахунок поляризації ближнього оточення. Насправді цей негативний факт корисний для нашої системи, оскільки провідність мероціаніна-9Н відсутня внаслідок розриву π -електронної системи.

З рис. 4.24 видно, що в системі аніонів спіропіран-мероціанін енергетично вигідним буде аніон мероціаніна, що може сприяти не тільки надійності в протіканні електричного струму, а й переходу спіропірана в мероціанін.

Як і для молекул в нейтральній, катіонній і аніонній формі енергетично вигідним залишаються ОН-заміщені молекули. Однак у всіх випадках приєднання

атома водню до атома кисню збільшує (розриває зв'язок) відстань О-Сспіро. Це збільшення в аніонній формі відбувається від 1,38 Å до 2,61 Å. Порядок зв'язку зменшується до 0,004, тобто, відбувається повний розрив зв'язку. При цьому зберігається ортогональність фрагментів молекули.

Таблиця 4.6 – Енергія електронної системи в аніонній формі молекул

	Молекула	E, eV	E _A , eV	Молекула	E, eV	E _A , eV
1	Мер-	-174,438	2,94	Спір-	-173,552	1,66
2	Мер9Н-	-174,552	1,82	Спір9Н-	-173,740	-0,94
3	МерОН-	-176,440	1,79	СпірОН-	-175,013	0,92
4	Мер28Н-	-174,174	3,25	Спір28Н-	-174,684	3,32

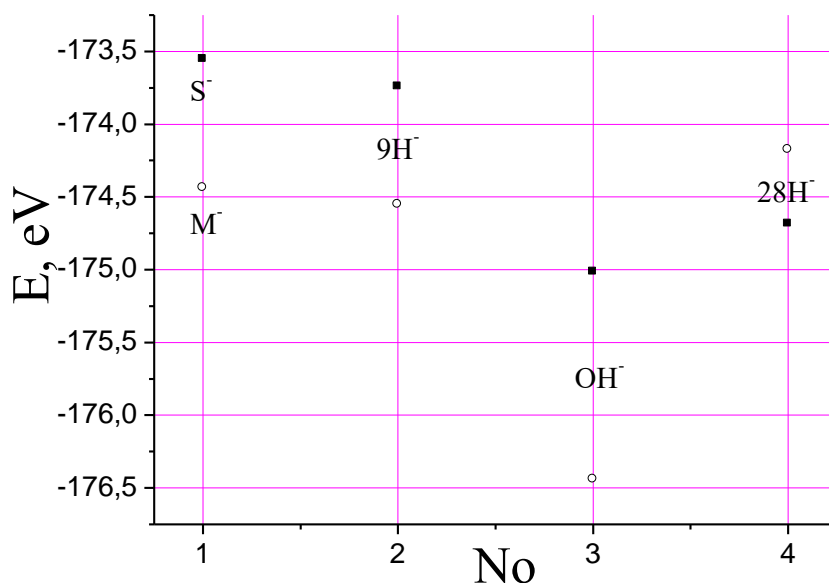


Рисунок 4.24 – Енергія електронної системи аніонів спіропірана (•) і мероціаніна (◦)

Вплив зовнішнього електричного поля на систему спіропіран-мероціанін
Зовнішнє електричне поле задавалося програмними засобами та орієнтувалося уздовж довгої осі молекули. Контроль за просторовою орієнтацією

поля здійснювався за допомогою молекули бензолу, яка виступала в ролі тесту. Орієнтація електричного поля визначалася за розподілом зарядів на атомах, що складають молекулу бензолу.

Внесення молекул спіропірана або мероціаніна в електричне поле призводило до поляризації молекули і, як наслідок, до зміни величини енергії електронної системи молекули. Перерозподіл зарядів в досліджуваних молекулах призводить до зміни геометричної структури молекул. У тих випадках, коли вдається провести розрахунки енергії електронної системи в молекулах з оптимізованої геометрією, результати занесені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Енергія електронної системи молекул спіропірана і мероціаніна, внесених у зовнішнє електричне поле

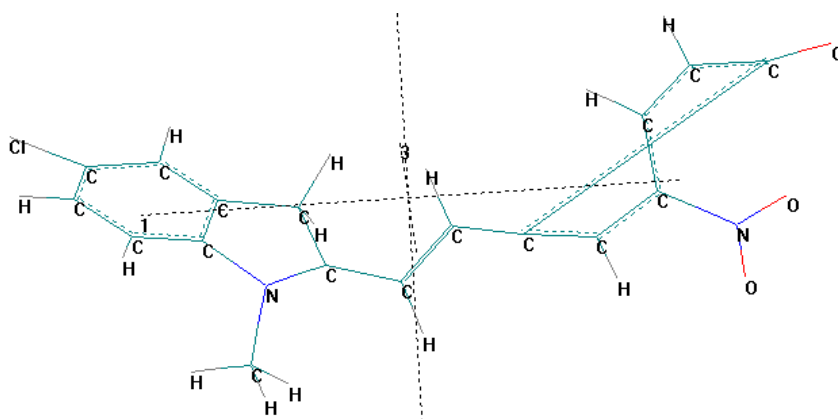
Молекула	Електричне поле (а.од.)				
	-0,02	-0,01	0	0,01	0,02
Мероціанін	-3987,12	-3952,13	-3954,75	-3994,36	-4075,36
(опт.геом.). Реакції		-3951,25		-3999,67	-4110,20
Спіропіран	-4013,96	-3979,90	-3963,98	-3965,16	-3983,60
(опт.геом.).	-4084,29	-3985,67		-3968,56	-3998,70
Мер ⁺	-3822,81	-3778,39	-3776,80	-3824,84	-3947,67
Спір ⁺	-3875,85	-3819,53	-3784,12	-3764,43	-3811,60
Мер-ОН	-4086,64	-4033,02	-4022,91	-4045,07	-4127,27
Спір-ОН	-4062,47	-4029,38	-4014,71	-4015,28	-4030,61

У тих випадках, коли напрямок електричного поля має знак «-», на атомі хлору збільшується величина негативного заряду. В поле $E = -0,02$ а.о. заряд на атомі хлору досягає одиниці, і атом відривається від молекули мероціаніна. Крім того, в цьому випадку розривається зв'язок N-Спіро в молекулі. В інших випадках структура молекули зберігається.

Приміщення спіропірана в електричне поле змінило величину енергії електронної системи як за рахунок поляризації, так і за рахунок зміни геометрії

молекули (в табл. 4.7 рядок «опт. геом.»).

Дослідження заряджених молекул, зокрема «мер +» і «спір +», пов'язане з методичними труднощами, оскільки такі молекули в електричному полі безперервно рухаються, причому виникають як поступальні так і обертальні рухи. Тому в табл.4.7 наводяться тільки дані по енергії електронної системи при наявності поляризації молекули. Дослідження впливу електричного поля на геометричну структуру показали, що при $E = -0,01$ а.о. в катіоні мероціаніна необоротно розірвалося фенільне кільце:



При $E = +0,01$ а.о. правий і лівий фрагменти одночасно повернулися на 90° , залишивши центральну етильну групу на місці. Така зміна структури молекули фактично розірвало π -електронну систему. Однак така структура спостерігається тільки в електричному полі і без розриву міжатомних зв'язків. Отже, вона може використовуватися як молекулярний перемикач.

Катіон спіропірана в зовнішньому електричному полі знаходиться в постійному русі, але структура молекули не змінюється.

Далі ми вирішили дослідити молекули мероціаніна і спіропірана з приєднаним атомом водню до атома кисню (Мер-ОН і Спір-ОН).

Дослідження Мер-ОН показало, що в полі $E = -0,02$ а.о. аніон хлору відривається від молекули. Однак, інші складові структури залишаються без змін.

Молекула Спір-ОН в полі «-» практично не змінювалася. З викладеного вище випливає, що приєднання атома водню до атома кисню розірвало зв'язок Сспіро-О, однак збільшення відстані Сспіро-О і перетворення молекули на Мер-ОН не відбулося.

На підставі квантово-хімічних досліджень молекул спіропірана і мероціаніна в електронейтральних і зарядженому станах, а також їх аналогів з приєднаним атомом водню в реакційно здатних точках молекул, показано:

1) Енергія електронної системи молекули спіропірана нижче, ніж у молекули мероціаніна. Приєднання атома водню до одного з атомів азоту в досліджуваних молекулах не змінює даного співвідношення. Приєднання ж атома водню до атома кисню, який зв'язується зі спіроатомом вуглецю, робить енергетично вигідною структуру мероціаніна.

2) Для молекул спіропірана і мероціаніна в електронейтральних і заряджених станах приєднання атома водню до атома кисню є енергетично вигідним.

3) Приєднання атома водню до атома азоту молекули спіропірана призводить до розриву зв'язку N-Сспіро і до перегібридизації атомних орбіталей спіроатома вуглецю. При цьому розширення π -електронної системи не відбулося. Більш того, приєднання атома водню до атома азоту в молекулі мероціаніна розриває π -електронну систему, а отже і припиняє провідність молекули уздовж довгої осі.

4) Приєднання атома водню до атома кисню в молекулі спіропірана або в іонних формах цієї молекули призводить до розриву зв'язку O-Сспіро, який супроводжується $sp^3 \rightarrow sp^2$ - перегібридизацією атомних орбіталей спіроатома. Однак при цьому плоска структура мероціаніна не утворюється.

5) Внесення молекул спіропірана і мероціаніна в зовнішнє електричне поле призводить, перш за все, до поляризації молекули, а потім до зміни геометричної структури.

6) Внесення молекули мероціаніна в електричне поле, яке збільшує заряд на кінцевому атомі хлору до -1, призводить до відриву атома хлору і розриву зв'язку N-Сспіро в молекулі.

7) Внесення катіона мероціаніна в електричне поле $E = -0,01$ а.о. призводить до необоротного розриву фенільного кільця. В електричному полі $E = +0,01$ а.о. правий і лівий фрагменти одночасно розвернулися на 90° , залишивши центральну етильну групу незмінною. Така структура розриває π -електронну систему і тому може використовуватися як молекулярний перемикач.

8) При приміщенні молекули Спiр-ОН в електричне поле $E = +0,01$ а.о. відбувається збільшення відстані Сспiро-О шляхом повороту фенільного фрагмента навколо зв'язку С-Ph, а при подальшому збільшенні напруженості електричного поля етильний фрагмент переходить з цис-форми в транс-форму, утворюючи плоску молекулу мероціаніна, яка зберігається при знятті електричного поля.

ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень фізичних властивостей молекулярних структур, таких як дифенілу та пероксиду можна зробити наступні висновки.

1. Молекула пероксиду має два добре помітних стійких стану з достатньо точно тривалим часом життя і добре керована для можливого переведення її в будь-який з двох чітко визначених станів системи; ці властивості молекули дозволяють її розглядати як модель молекулярного перемикача, досить простого і малих розмірів, і використовувати для моделювання наноелектронних ланцюгів
2. Виявлена суттєва залежність виду потенціальної поверхні молекули і висоти бар'єру від величини електричного поля, від якої дозволяє розглядати молекулу пероксиду водню в якості моделі електронного перемикача, що може становити інтерес для молекулярної електроніки
3. Заміна замісника R_2 на R_3 , який містить активні атоми, спроможні керувати величиною кута між фенільними фрагментами, сприяє установленню початкового кута близько до 90° і збільшенні величини цього кута незалежно від полярності однорідного електричного поля. З усіх випробуваних замісників в молекулі дифенілу замісник R_3 забезпечив найбільшу чутливість молекули до електричного поля, що дозволяє використовувати цю молекулу в режимі польового транзистора при величинах поля $\sim 0,01$ ат.од
4. Замісник R_4 теж сприяє появі чутливості до електричного поля, але меншої, ніж у випадку використання R_3 . Проте, в цьому разі реалізується можливість установлення кута 90° між фенільними фрагментами, що суттєво підвищує можливість використання молекули R_4 -дифенілу як польового транзистора.
5. Внесення катіона мероціаніна в електричне поле $E = -0,01$ а.о. призводить до необоротного розриву фенільного кільця. В електричному полі $E = +0,01$ а.о. правий і лівий фрагменти одночасно розвернулися на 90° ,

залишивши центральну етильну групу незмінною. Така структура розриває π -електронну систему і тому може використовуватися як молекулярний перемикач.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Всё о Hi-Tech. Типы оперативной памяти, [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://all-ht.ru/inf/pc/mem_ozu.html <Дата звернення: 7.07.2018>
3. James F. Scott; *Ferroelectric Memories* (Springer Series in Advanced Microelectronics). – 2000. – XVI– V.3. – 248 p.
4. Дмітрієв А.В., Голубєв О.Ю., Кондратенко П.О., Лопаткін Ю.М. Влияние электрического поля на барьер внутреннего вращения молекул на основе дифенила // Матеріали Науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" (ФЕЕ-2011). Секція № 2 "Експериментальна фізика". – Суми, 2011. – С.36.
5. Малащенко Г.Г., Лопаткін Ю.М., Кондратенко П.О. Молекулярний транзистор на основі заміщених дифенілу // Матеріали Науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" (ФЕЕ-2014). Секція № 1 "Теоретична та експериментальна фізика". – Суми, 2014. (Суми 21-26 апреля 2014 року). – С. 57.
6. Малащенко А.Г., Сакун Т.Н., Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. Молекулярний польовий транзистор // Матеріали Науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" (ФЕЕ-2013). Секція № 2 "Теоретична та експериментальна фізика". – Суми, 2013. (Суми 22-27 квітня 2013 року). – С. 43.
7. Малащенко А.Г., Сакун Т.Н., Кондратенко П.А., Лопаткин Ю.М. Энергетическая структура и механизм диссоциации молекулы пероксида водорода // Матеріали Науково-технічної конференції "Фізика, електроніка, електротехніка" (ФЕЕ-2013). Секція № 2 "Теоретична та експериментальна фізика". – Суми, 2013. (Суми 22-27 квітня 2013 року). – С. 42.
8. Malashenko A.G., Sakun T.N., Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M. Modeling of processes in hydrogen peroxide // *Physical Chemistry: An Indian Journal*. – 2014. – V.9, Issue 5. – pp. 160-168.
9. Подлужний А.И., Голубєв А.Ю., Дмітрієв А.В. О возможности использования молекулы дифенила в молекулярной электронике // Матеріали

науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету ЕЛІТ. Секція 8. – Суми, 2010. – С.170.

10. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart. AM1: a new general perrous quantum mechanical molecular model. // J. Amer. Chem. Soc. – 1985. – V.107, № 13. – pp. 3902-3909.

11. Stewart J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more Main Group Elements // Journal of Molecular Modeling. – 2004. – V.10, No.2. – pp. 155-164.

12. Дьюар М Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир. 1972. 324 с.

13. Грибов Л. А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики. 1999. 336 с.

14. Минкин В.И., Симкин Б.Я, Миняев Р.М., Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. 548 с.

15. Романова Т.А., Аврамов П.В. Выбор квантово-химических методов для моделирования электронной аффинности аминокислот // Биомедицинская химия, 2004, том 50, приложение №1, с. 56-60

16. В.А.Блатов, А.П.Шевченко, Е.В.Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии // Издательство «Универс-групп» 2005.- 32 с.

17. K. I. Ramachandran, Gopakumar Deepa, Krishnan Namboori, Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications, Springer science & business media, 2008. - 397 pp.

18. Reinstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer G. F. III, Nandi S., Ellison G.V. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 231-282.

19. Я.С. Герасимов Теоретическое исследование электронного транспорта в молекулярном одноэлектронном транзисторе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва – 2014

20. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Москва:Высшая школа, 1979.

21. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory.

Weinheim:Wiley-VCH, 2001

22. Van Alsenoy C., Yu C.-H., Peeters A. et al. Ab Initio Geometry Determinations of Proteins. 1. Crambin // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, no. 12. P. 2246–2251

23. Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин, Физические и химические основы нанотехнологий (Москва: Физматлит: 2009).

24. Н.Г. Рамбиди, Нанотехнологии и молекулярные компьютеры (Москва: Физматлит: 2007).

25. E.G. Petrov, V.O. Leonov, V. May, P. Hanggi, Chem. Phys. 407, 53 (2012).

26. E.G. Petrov, Ukr. J. Phys. 56, 721 (2011).

27. S.J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J.S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B.J. van Wees, B.L. Feringa, C. Schönenberger, Nano. Lett. 9, 76 (2009).

28. А.Г. Малашенко, Т.Н. Сакун, П.А. Кондратенко, Ю.М. Лопаткин, Ж. нано- электрон. фіз. 5, 04069 (2013).

29. P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, A.G. Malashenko, T.N. Sakun, Phys. Chem. Indian J. 9, 160 (2014).

30. Словари и энциклопедии на Академике, <http://dic.academic.ru/dic.nsf/nanotechnology/69/молекулярный> [Электронный ресурс].

31. A. Prasanna de Silva, D.B. Fox, T.S. Moody, S.M. Weir, Trends in Biotechnol. **19**, 29 (2001).

32. Н.С. Ахметов, Общая и неорганическая химия (Москва: Высшая школа, 2001).

33. Химия и технология перекиси водорода (Ред. Г.А. Серышева) (Л.: Химия, 1984).

34. The chemistry of peroxides (Ed. S. Patai) (Wiley: New York: 1983).

36. П.О. Кондратенко, Фотохімічна дія світла (К.: ВПЦ «Київський університет»: 2005).

37. В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан, Физическая химия органических пероксидов (М.: ИКЦ Академкнига: 2003).

38. Dmitriev A.V., Kondratenko P.A., Lopatkin Yu.M., Glushkov A.V. Molecular elements based on biphenyl and spiropirana in sensor and nanoelectronics // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*.-2011.-Vol. 2(8), N3.-P.54-59

39. Шовкопляс О.А., Лопаткин Ю.М., Кондратенко П.А. Влияние электрического поля на электронные свойства замещенных молекул дифенила // *Журнал нано- та електронної фізики*. -2013. - Том 5, № 1. - С. 01012 (1-4)

40. Rafal Klajn. Spiropyran-based dynamic materials // *Chem.Soc.Rev.* – 2013.

Ошкин И.В. Квантово-химические исследования фотоактивных азагетероароматических соединений: Дис. канд. ф.-м. наук. – М.,2010, – 140с.

41. Алексеенко Ю.С. Новые фотохромные спиропираны на основе 2,4-дигидрокси-изо-фталевого альдегида: Дис. канд. хим.наук. – Ростов-на-Дону,2003, –104с.

42. М. И. Захарова, В. Пимиента, А. В. Метелица, В.И.Минкин, Ж.-К. Мишо. Кинетический и термодинамический анализ комплексования ионов металлов с мероцианинами фотохромных спиропиранов // *Российский химический журнал*. – 2007. –т.LI,№6, – С.71-81.

43. Раскита И.М.Синтез, фотохромные свойства и комплексообразование гетарилзамещенных спиропиранов индолинового ряда: Дис.канд.хим.наук.– Ростов-на-Дону,2007, –148с.

44. Spectroscopy analysis of spiropyran-merocyanine molecular transformation. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://iopscience.iop.org/1742-6596/167/1/012038/pdf/1742-6596_167_1_012038.pdf

45. Халанский К.Н. , Лукьянова М.Б. , Муханов Е.Л. , Цуканов А.В. , Ожогин И.В. , Безуглый С.О. , Ткачёв В.В. , Лукьянов Б.С. Синтез, строение и фотохромные свойства индолиновых спиропирано[3,2-F]хинолинов с различными заместителями в индолиновом цикле // *Фундаментальные исследования*. – 2012.– №11(часть 5). – С.1249-1253.

46. Лукьянова М.Б. , Ожогин И.В. , Лесникова Е.А. , Комиссарова О.А. , Дмитриева О.И. , Безуглый С.О. , Чернышев А.В. , Киракосян А.А. Исследование фотохромизма и комплексообразования новых производных спиропиранов, как

потенциальной основы светууправляемых молекулярных переключателей // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №10(часть 9). – С.1968-1972.

47. Ожогин И.В., Муханов Е.Л., Чернышев А.В., Комиссарова О.А., Лукьянов Б.С., Василюк Г.Т. Синтез и исследование новых моно- и бис-спиропиранов ряда 1,3-бензоксадин-4-она, содержащих донорные заместители в гетареновой части // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10 (часть 3). – С. 548-552.

48. Калниньш К.К. Структура и термохромизм спиропиранов. Триплетный механизм термораскрытия/замыкания пиранового цикла // *Структурная химия*. – 1998. – т.39,№5, – С.787-797.

49. Муханов Е.Л. , Ожогин И.В. , Безуглый С.О. , Лукьянов Б.С. Разработка синтетических подходов к спиропиранам с модифицированным оксазиновым фрагментом // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – №6.

50. Алдошин С.М. Спиропираны. Особенности строения и фотохимические свойства // *Успехи химии*. – 1990. – т.59,вып.7. –С.1144-1178.

51. Метелица А.В. Спектрокинетика и динамика фотоинициированных процессов в фотохромных спироциклических системах: Автореф. дис. док.хим.наук. – Ростов-на-Дону,2012, –49с.

52. В.А. Барачевский, Г.И. Лашков, В.А. Цехомский. Фотохромизм и его применение. / Москва: Химия. – 1977. – 280 с.

53. J. W. Hewage, *Eur. Phys. J. D* **67**, 181 (2013).

54. M. Sanchez-Lozano, C.M. Estevez, J. Hermida-Ramon, and L. Serrano-Andres, *J. Phys. Chem. A* **115** (33), 9128 (2011).

55. S. Prager, I. Burghardt, and A. Dreuw, *J. Phys. Chem. A* **118** (8), 1339 (2014).

56. Y. Sheng and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* **108** (41), 16233 (2004).

57. K. K. Kalninsh, *J. Struct. Chem+* **36** (5), 787 (1998).

58. G. Zhai, S. Shao, S. Wu, Y. Lei, and Y. Dou, *Int. J. Photoenergy*, 2014 (2014). < <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/541791> >.

59. Gómez, M. Reguero, and M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **110** (11), 3986 (2006).

60. G. Cottone, R. Noto, G. La Manna, *Chem. Phys. Lett.* **388** (1-3), 218 (2004).

61. Y. Futami, M. L. S. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* 370 (3-4), 460 (2003).
62. Pi-Xia Wang, Fu-Quan Bai, Zhi-Xiang Zhang, Yong-Peng Wang, JianWang, Hong-Xing Zhang, *Org. Electron.* 45, 33 (2017).
63. A.V. Dmitriev, P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, A.V. Glushkov. Molecular elements based on biphenyl and spiropirana in sensor and Nanoelectronics // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.*-2011.-Vol.2(8), N3.-P.54-59.
64. Olha Kovalenko, Petro Kondratenko, Yuriy Lopatkin. Conformational States of the Spiropyran Molecule // *International Journal of Photoenergy.* - Volume 2015 (2015)/ - Article ID 161248, 7 pages.
65. Molecular orbital calculations for acid induced ring opening reaction of spiropyran. Shiozaki., Hisayoshi. s.l. : *Dyes and Pigments*, 1997, Vol. 33(3). 229-237.
66. Characterization of the Thermal and Photoinduced Reactions of Photochromic Spiroyrans in Aqueous Solution. Martin Hammarson, Jesper R. Nilsson, Shiming Li, Tamás Beke-Somfai, and Joakim Andréasson. s.l. : *J. Phys. Chem. B*, 2013, Vol. 117 (43). 13561–13571.
67. Photoresponsive Polypeptides. Photochromic and Conformational. Adriano Fissi, Osvaldo Pieroni, Nicola Angelini, and Francesco Lenci. s.l. : *Macromolecules*, 1999, Vol. 32. 7116.
68. Photoinduced proton exchange between molecular switches. Silvia Giordani, Mabel A. Cejas, Francisco M. Raymo. s.l. : *Tetrahedron*, DOI: 10.1016/j.tet.2004.09.065, 2004, Vol. 60(48). 10973-10981.
69. Photoinduced proton exchange between molecular switches. Silvia Giordani, Mabel A. Cejas, Francisco M. Raymo. s.l. : *Tetrahedron*, DOI: 10.1016/j.tet.2004.09.065, 2004, Vol. 60(48). 10973-10981.
70. Photoisomerization Action Spectroscopy: Flicking the Protonated Merocyanine-Spiropyran Switch in the Gas Phase. Peter B. Markworth, Brian D. Adamson, Neville J. A. Coughlan, Lars Goerigk and Evan J. Bieske. s.l. : *Phys Chem Chem Phys* , 2015, Vol. 17 (39). 25676-25688.
71. Rahul Singha, Michael C. Böhm, Ganesh Balasubramanian. Energetic and

structural properties of different conformations of merocyanine and its protonated forms. Rahul Singha, Michael C. Böhm, Ganesh Balasubramanian. s.l. : Chem Phys Lett, 2015, Vol. 633. 287–291.

72. Renuka Ganesan. Stabilization of merocyanine by protonation, charge, and external electric fields and effects on the isomerization of spiropyran: a computational study. F. Remacle. s.l. : Theor Chem Acc, 2012, Vol. 131. 1255.

73. Elucidating the mechanisms of acidochromic spiropyran-merocyanine interconversion. Wojtyk JT, Wasey A, Xiao NN, Kazmaier PM, Hoz S, Yu C, Lemieux RP, Buncel E. s.l. : J Phys Chem A, 2007, Vol. 111(13). 2511-6.