

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

STEPAS TOLIAUTAS

ELEKTRONINIO SUŽADINIMO PROCESAI  
FOTOAKTYVIOSE ORGANINĖSE MOLEKULĖSE

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2014 metai

Disertacija rengta 2009 – 2013 metais Vilniaus universitete.

**Mokslinis vadovas:**

doc. dr. Juozas Šulskus (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

## **Padėka**

Prie mano sprendimo gilintis į teorinę fiziką daugiausiai prisidėjo du asmenys – mokslinis vadovas Juozas Šulskus ir Teorinės fizikos katedros vedėjas Leonas Valkūnas. J. Šulskus ėmėsi gausybės vaidmenų – dėstytojo, studijų programos kuratoriaus, baigiamųjų darbų vadovo, bendradarbio ir galiausiai mokslinio vadovo – ir padėjo man išsiaiškinti esamas mokslo žinias bei nuolat motyvavo ieškoti naujų. L. Valkūnas suteikė sąlygas įgyvendinti kylančias idėjas ir padėjo rasti joms vietą šiuolaikinio mokslo kontekste. Jei ne jiedu, disertacija greičiausiai baigtųsi šiame puslapyje.

Nuolatinį tyrimų bei jų aprašymo ciklą praskaidrino entuziastingas Teorinės fizikos katedros kolektyvas, kuris padėjo išlaikyti susidomėjimą ir užtikrino, kad mokslinė veikla netaptų rutina. Norėčiau atskirai padėkoti Andriui, Jevgenijui, Svetlanai ir Vytautams, pasistengusiems, kad šis tekstas taptų aiškesnis tiek kitiems, tiek man pačiam.

Dėkoju Kate Stevens, Sven Stafström, Andrea Tindiani ir Michael Ruggenthaler už tai, kad buvo reikiamoje vietoje reikiamu laiku. Galiausiai dėkoju Justei, kuri pasirūpino, kad ši disertacija būtų PABAIGTA.

## Dažniau tekste pasitaikančios santrumpos

<b>angl.</b>	Angliškai
<b>liet.</b>	Lietuviškai
<b>rus.</b>	Rusiškai
<b>(pbt)2Ir(acac)</b>	Bis(2-fenilbenzotiazolio)-iridžio-acetilacetonatas (tirta molekulė)
<b>6-31*</b>	Pouplo (angl. <i>Pople</i> ) tipo bazinių funkcijų rinkinys
<b>Å</b>	Angstromas ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
<b>a. v.</b>	Atominiai vienetai
<b>B3LYP</b>	Bekės trijų parametrų hibridinis funkcionalas (angl. <i>Becke three-parameter Lee-Yang-Parr</i> )
<b>CAS</b>	(Visa) aktyvioji erdvė (angl. <i>complete active space</i> )
<b>cc-p*, CC*</b>	Daningo (angl. <i>Dunning</i> ) tipo bazinių funkcijų rinkinys
<b>CI</b>	Konfigūracijų superpozicija (angl. <i>configuration interaction</i> )
<b>CI<sup>(2)</sup></b>	Kūginė sankirta (angl. <i>conical intersection</i> )
<b>D</b>	Debajus ( $1 \text{ D} = (1/299792458) \cdot 10^{-21} \text{ C} \cdot \text{m}$ )
<b>DFT</b>	Tankio funkcionalo teorija (angl. <i>density-functional theory</i> )
<b><math>E_p</math></b>	Potencinė energija
<b><math>E_t</math></b>	Sužadavimo energija
<b>eV</b>	Elektronvoltas ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ )
<b><math>f_{\text{osc}}</math></b>	Osciliatoriaus stipris
<b>GMC-QDPT</b>	Daugiakonfigūracinė apibendrintų kvaziišsigimusių būsenų trikdžių teorija (angl. <i>general multi-configurational quasi-degenerate perturbation theory</i> )



<b>HOMO</b>	Aukščiausia užimta molekulinė orbitalė (angl. <i>highest occupied molecular orbital</i> )
<b>IB</b>	5a,6-dihidro-12h-indolo[2,1-b][1,3]benzoksazinas (tirta molekulė)
<b>k. j.</b>	Kompleksiškai jungtinis (dydis, lygties narys)
<b><math>k_B T</math></b>	Energijos vienetas, naudojamas temperatūriniam reiškiniams (kai $T = 298$ K, $k_B T = 4,11 \cdot 10^{-21}$ J)
<b>LC-BOP</b>	Bekės vieno parametro funkcionalas su nutolusių elektronų koreliacijos pataisomis (angl. <i>long-range corrected Becke one-parameter</i> )
<b>LUMO</b>	Žemiausia laisva molekulinė orbitalė (angl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<b>MCSCF</b>	Daugiakonfigūracinis suderintinio lauko metodas (angl. <i>multi-configurational self-consistent field</i> )
<b>MeCN</b>	Acetonitrilas
<b>MIEP</b>	2-(N-metil- $\alpha$ -iminoetil)-fenolis (tirta molekulė)
<b>MSi15-BP</b>	Modeliuotas poli[dimetilsilileno] ir bifenilo junginys
<b>ONIOM</b>	Daugiasluoksnis molekulinė orbitalių modelis (angl. <i>our own n-layered integrated molecular orbital / molecular mechanics model</i> )
<b>PBMSi</b>	Poli[bifenil(metil)sililenas] (tirta molekulė)
<b>PCM</b>	Poliarizuojamo kontinuumo tirpiklio modelis (angl. <i>polarizable continuum model</i> )
<b>TD-DFT</b>	Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija (angl. <i>time-dependent density-functional theory</i> )

## Turinys

1. Įvadas.....	9
1.1. Elektroninio sužadavimo procesai.....	9
1.2. Darbo tikslas ir uždaviniai.....	12
1.3. Tyrimų naujumas ir jų reikšmė.....	12
1.4. Ginamieji teiginiai.....	13
2. Molekulių teorijos principai ir metodai.....	14
2.1. Molekulinės sistemos banginė funkcija.....	14
2.1.1. Šriodingerio lygtis.....	14
* Apribojimai ir žymėjimai.....	15
2.1.2. Borno ir Openhaimerio artinys.....	16
2.1.3. Daugelio dalelių banginė funkcija. Suderintinio lauko artinys.....	17
2.1.4. Elektrono banginės funkcijos savybės. Sleiterio determinantai.....	18
2.2. Hartrio ir Foko metodas.....	20
2.2.1. Elektroninės posistemės energija. Hartrio integralai.....	20
2.2.2. Variacinė teorema.....	21
2.2.3. Bazinės funkcijos. Molekulinės orbitalės.....	22
2.2.4. Energijos minimumo paieška matricų diagonalizavimo būdu.....	23
2.2.5. Hartrio ir Foko lygtys.....	25
* Apibendrinimas: Hartrio ir Foko metodo skaičiavimų schema.....	27
2.3. Bazinių funkcijų rinkiniai.....	28
2.3.1. Bazinių funkcijų tipai.....	28
2.3.2. Bazinių funkcijų savybės.....	28
* Bazinių funkcijų rinkinio pavyzdys: cc-pVTZ.....	30
2.4. Elektronų koreliacija.....	32
2.4.1. Koreliacijos energija.....	32
2.4.2. Trikdžių teorijos taikymas molekulinėms sistemoms.....	33
2.4.3. Konfigūracijų superpozicija.....	34
2.4.4. Daugiakonfigūraciniai metodai.....	36

2.4.5. Sužadintų būsenų daugiakonfigūraciniai metodai.....	39
* Daugiakonfigūracinio metodo pavyzdys: GMC-QDPT.....	40
2.5. Tankio funkcionalo teorija.....	42
2.5.1. Elektronų tankis.....	42
2.5.2. Tankio funkcionalas.....	43
2.5.3. Kono ir Šemo lygtys.....	43
2.5.4. Koreliacinės energijos funkcionalai.....	45
* Koreliacinės energijos funkcionalo pavyzdys: B3LYP.....	47
2.5.5. Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija.....	47
2.6. Aplinkos modeliavimas.....	50
2.6.1. Kontinuumo aplinkos modeliai.....	50
2.6.2. Struktūriniai aplinkos modeliai.....	53
2.7. Sunkiųjų atomų efektai.....	54
3. Potencinės energijos paviršiai.....	56
3.1. Jablonskio diagramos. Energijos paviršiai.....	56
3.2. Molekulės energija.....	58
3.2.1. Pagrindinės būsenos energija.....	58
3.2.2. Sužadintų būsenų energijos.....	59
3.2.3. Reakcijos koordinatė, ypatingi energijos paviršių taškai.....	60
3.3. Osciliatoriaus stipris.....	61
3.4. Elektronų pasiskirstymas.....	63
4. Tirpiklio poveikis protono pernašos vyksmams MIEP molekulėje.....	65
4.1. Struktūrinis modelis.....	66
4.2. Skaičiavimų metodai.....	66
4.2.1. Skaičiavimų vakuume ir tirpiklyje metodai .....	66
4.2.2. Funkcijų bazės parinkimas.....	68
4.3. MIEP molekulė pagrindinėje elektroninėje būsenoje.....	69
4.4. Sužadintos elektroninės būsenos.....	70
4.5. Protono pernaša molekulės deformacijos metu.....	73
4.6. Tirpiklio molekulių tiesioginis įskaitymas.....	77

4.7. Sužadavimo relaksacija poliniame tirpiklyje.....	80
5. Indolo-benzoksazino junginio fotochrominės savybės.....	83
5.1. Struktūrinis modelis.....	84
5.2. Skaičiavimų metodai.....	84
5.3. IB junginio struktūrinės grupės.....	86
5.4. Stabilūs IB junginio konformerai.....	88
5.5. IB junginio molekulinė struktūra sužadintoje elektroninėje būsenoje...	91
5.6. IB junginio potencinės energijos paviršiai.....	92
5.7. IB junginio sužadavimo relaksacijos keliai.....	95
5.8. GMC-QDPT metodo taikymo analizė.....	96
6. Organinio polimero PBMSi fosforescencija.....	98
6.1. Sistemos modelis.....	99
6.2. Skaičiavimų metodai.....	99
6.3. Struktūrinės grupės.....	100
6.4. MSi15-BP sužadintos elektroninės būsenos.....	102
6.5. Krūvio pernašos būsenos ir energijos viršmai.....	105
6.6. Sužadavimo relaksacijos modelis.....	107
7. Metaloorganinio Ir komplekso fosforescencija.....	109
7.1. Struktūrinis modelis.....	110
7.2. Skaičiavimų metodai.....	110
7.3. pbt ligando struktūra ir elektroninis spektras.....	111
7.4. (pbt)2Ir(acac) komplekso molekulinė struktūra.....	114
7.5. pbt-Ir-acac komplekso sužadintos elektroninės būsenos.....	115
7.6. (pbt)2Ir(acac) komplekso sugertis ir fosforescencija.....	118
8. Išvados.....	122
9. Tyrimų aprobacija ir disertanto indėlis.....	124
Apie autorių.....	127
Literatūros sąrašas.....	128

## 1. Įvadas

### 1.1. Elektroninio sužadavimo procesai

*Fotoaktyvios*, arba šviesai jautrios, molekulės randamos beveik visose gyvosiose sistemose. Augaluose ir kai kuriose bakterijose šios molekulės dalyvauja fotosintezės procesuose, t. y. padeda šviesos energiją versti chemine. Daugelis gyvūnų turi regos jutiklius, kurie verčia į juos krintančią šviesą signalais, suteikiančiais informacijos apie aplinką. Tokių regos jutiklių pagrindas taip pat yra fotoaktyvios molekulės. Literatūroje šios molekulės vadinamos *pigmentais* (šviesai jautriomis baltymo dalimis), *chromoforais* (molekulėmis, suteikiančiomis medžiagai jos spalvą) bei *fotochromais* (dėl šviesos poveikio spalvą keičiančiomis molekulėmis). Molekulės ir šviesos kvanto (fotono) sąveika sukelia molekulės energijos pakitimą. Kadangi regimosios šviesos suteikta energija pirmiausia pakeičia molekulės elektronų būseną (žr. 2 sk.), šis virsmas yra vadinamas *elektroniniu sužadavimu*. Iš principo elektroninį sužadavimą gali sukelti ir kitos rūšies (pvz., šiluminė) energija; jei kalbama būtent apie (regimąją) šviesą, dar naudojamas *optinio sužadavimo* terminas.

Elektroninis molekulių sužadavimas yra įvairių jose vykstančių *procesų* pradžia. Toks procesas gali būti vienkartinis; suteikta energija gali suardyti molekulę į *skilimo produktus* arba sukelti cheminę reakciją su kitais junginiais, kurios metu gaunamos naujos medžiagos (*reakcijos produktai*). Kita vertus, sužadinta molekulė gali tiesiog išsklaidyti energiją įvairių vyksmų metu ir grįžti į pagrindinę – nesužadintą – būseną, atkurdama *pradinę* erdvinę struktūrą arba suformuodama tos pačios sudėties, bet skirtingos struktūros *izomeras*. Pasikartojantis žadinimo ir jo metu gautos energijos išsklaidymo – *relaksacijos* – procesas gali sudaryti sužadavimo ciklą. Tokie ciklai stebimi įvairių fizikinių, cheminių ir biologinių reiškinių metu. Kai kuriose biologinėse sistemose (pvz., augalų ir bakterijų baltymuose) fotono sugertis sukelia nespindulinių reakcijų grandinę, vadinamą *fotociklu* [1,2]. Tokie baltymai yra minėti organizmų regos

jutikliai bei energijos surinkimo elementai. Kitas šviesa sukeltos grįžtamos reakcijos pavyzdys yra *optomechaninis ciklas* – molekulės ar jos fragmento erdvinės struktūros pakitimas, padedantis atlikti kokį nors darbą [3,4]. Darinius, kuriuose vyksta grįžtami struktūriniai pokyčiai, siekiama panaudoti kuriant molekulinio dydžio prietaisus bei miniatiūrizuojant egzistuojančius mechanizmus. Kiti praktiškai taikomi procesai tokio ciklo gali ir nesudaryti. Pavyzdžiui, organinės *optoelektronikos* prietaisų – saulės elementų bei organinių šviestukų – veikimas yra pagrįstas šviesos ir elektros energijos virsmu [5]. Organinių šviestukų atveju elektroninė sistema sužadinama krūvininkų pernašos tarp molekulės ir aplinkinės terpės metu, o pačios molekulės spinduliuoja fotonus. Iš paminėtų pavyzdžių akivaizdu, jog elektroninio sužadinimo procesų tyrimas yra aktualus tiek siekiant išsiaiškinti natūralių sistemų veikimą, tiek kuriant ir diegiant technologines naujoves.

Pagrindinė problema, su kuria susiduriama nagrinėjant elektroninio sužadinimo procesus molekulėse, yra ta, jog tiesioginis dinaminų lygčių (pavyzdžiui, laikinės Šriodingerio<sup>1</sup> lygties) sprendimas šiuo metu galimas tik arba mažoms (kelių–keliolikos atomų), arba apibendrintoms (kelių energijos lygmenų ir sąveikų tarp lygmenų) sistemoms. Šią problemą iš dalies galima apeiti keičiant nagrinėjamos molekulės erdvinę struktūrą ir daug kartų sprendžiant nuostoviają Šriodingerio lygtį. Kadangi molekulės struktūra dinaminų procesų metu kinta, tokiu būdu gaunama informacija apie sistemos būseną skirtingais laiko momentais. Iš gautų rezultatų formuojami sistemos **potencinės energijos paviršiai**, kokybiškai apibūdinantys sužadintos sistemos elgseną ir leidžiantys paaiškinti, pavyzdžiui, eksperimentinių spektrų dinamiką tiesiogiai nesprenžiant dinaminų lygčių.

---

<sup>1</sup> *Erwin Schrödinger*, liet. Šriodingeris

Molekulės ypatybėms atskirame potencinės energijos paviršiaus taške rasti naudojami molekulių teorija pagrįsti *elektroninės struktūros* skaičiavimų metodai (išsami šių metodų apžvalga pateikiama 2 sk.). Skaičiavimo technikos pažanga, nusakoma Mūro<sup>2</sup> dėsnio [6], leidžia nuolat didinti skaičiavimų tikslumą bei tiriamų sistemų apimtį ir sudėtingumą, o gana intuityvus, cheminiais principais pagrįstas molekulinės sistemos aprašymas tokius metodus daro prielaimus platesniam mokslininkų ir tyrėjų ratui. Populiarūs elektroninės struktūros skaičiavimo programų paketai – *Gaussian* [7], *GAMESS (JAV)* [8,9], *NWChem* [10] – žinomi fizikams, chemikams, biologams; jais kaip skaitinio eksperimento arba rezultatų modeliavimo įrankiais neretai naudojasi ir eksperimentinės grupės. Be elektroninės struktūros metodų, paketuose dar būna įdiegti molekulių mechanikos bei (klasikinės) molekulių dinamikos, geometrinų parametrų optimizavimo, termodinaminių parametrų nustatymo ir kiti metodai. Molekulinių darinių tyrimų sritis, apimanti paminėtus metodus, vadinama *kompiuterine chemija*, o kvantinius reiškinius nagrinėjantis jos poaibis – *kvantine chemija*.

Naudojant elektroninės struktūros skaičiavimų metodus ir jungiant juos su molekulinės struktūros optimizavimo algoritmais, elektroninio sužadavimo procesai nagrinėjami sudarant pagrindinės bei sužadintų molekulės būsenų potencinės energijos paviršių modelius (žr. 3 sk.). Būtent tokio tipo modeliai yra naudojami šioje disertacijoje. 4–7 skyriuose pateikiami keturių fotoaktyvių molekulių tyrimų aprašymai ir pagrindiniai rezultatai. Sudaryti sužadavimo procesų modeliai aptariami atskirų skyrių paskutiniuose skyreliuose, o 8 skyriuje suformuluotos ginamuosius teiginius pagrindžiančios išvados. Atlikti tyrimai buvo aprobuoti išleidžiant mokslinius straipsnius bei viešinti mokslinėse konferencijose (9 sk.). Skaičiavimai atlikti naudojant nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro atviros prieigos aukšto našumo superkompiuterius Vilniaus universiteto Fizikos fakultete bei VU FF Teorinės fizikos katedros aukšto našumo kompiuterinę įrangą [11].

---

<sup>2</sup> *Gordon E. Moore*, liet. Mūras

## 1.2. Darbo tikslas ir uždaviniai

Pagrindinis tyrimų, pateikiamų šioje disertacijoje, **tikslas** – elektroninės struktūros skaičiavimų metodais ištirti elektroninio sužadavimo sukeltus procesus fotoaktyviose organinėse molekulėse ir tirtoms molekulėms sudaryti sužadavimo relaksaciją apibūdinančius potencialinės energijos paviršių modelius. Remiantis sudarytais modeliais, buvo sprendžiami tokie **uždaviniai**:

- Išnagrinėti galimą protono pernašos eigą sužadintoje 2-(N-metil- $\alpha$ -iminoetil)-fenolio (MIEP) molekulėje bei nustatyti polinio tirpiklio – vandens – molekulių poveikį MIEP sužadavimo relaksacijai.
- Modeliuoti indolo-benzoksazino (IB) junginio kitimą po sužadavimo suirus oksazino žiedui bei nustatyti struktūros pokyčių įtaką junginio fotochrominėms savybėms.
- Paaiškinti našios poli[bifenil(metil)silileno] (PBMSi) polimero fosforescencijos kilmę.
- Nustatyti bis(2-fenilbenzotiazolio)-iridžio-acetilacetonato ((pbt)<sub>2</sub>Ir(acac)) komplekso sugerties ir fosforescencijos pobūdį bei įvertinti karbazolių grupių įtaką aktyviojo komplekso optinėms savybėms.

## 1.3. Tyrimų naujumas ir jų reikšmė

1. Elektroninės struktūros skaičiavimais pagrįsti potencialinės energijos paviršių modeliai visoms tirtoms molekulėms sudaryti pirmąkart.

2. MIEP molekulės tyrimas atskleidžia bakteriorodopsino baltymo aktyviajame centre esančios grupės – Šifo<sup>3</sup> bazės – savybes poliniuose tirpikliuose. Minėtas baltymas yra atsakingas už šviesa indukuotą transmembraninę protono pernašą halobakterijose.

---

<sup>3</sup> *Hugo Schiff*, liet. Šifas



3. Sudarytas IB junginio modelis paaiškina stebimus skirtingos trukmės procesus molekulėje. Dėl atsparumo pasikartojančiam sužaditimui ši molekulė ar jos išvestiniai junginiai gali būti panaudoti kaip molekuliniai jungikliai.

4. Našios PBMSi fosforescencijos modelis pagrindžia pirmąkart organiniuose polimeruose stebimą fizikinį reiškinį – sparčią interkombinacinę konversiją junginyje be sunkiųjų metalų priemaišų. Šis reiškinys leis kurti efektyvius trumpabangius bei baltos šviesos spindulius.

5. Metaloorganinio komplekso su papildomomis funkcinėmis grupėmis skaičiavimai padeda atskleisti komplekso ir papildomų grupių sąveikos ypatumus, dažniau tiriamus kietojo kūno ar puslaidininkių modeliavimo metodais.

#### 1.4. **Ginamieji teiginiai**

- Vandenyje ištirpintos MIEP molekulės sužadavimo relaksacijos eigą, lyginant su vakuumu, kokybiškai pakeičia komplekso su artimiausiomis Šifo bazei tirpiklio molekulėmis susiformavimas.

- Indolo-benzoksazino junginio fotochromines savybes lemia keli skirtingi sužadavimo relaksacijos keliai, siejami su skirtinga nitrofenolio grupės evoliucija suirus oksazino žiedui.

- Našią PBMSi polimero fosforescenciją lemia ir už sparčią interkombinacinę konversiją medžiagoje yra atsakinga krūvio pernašos būseną tarp polimero silicio grandinėlės ir prijungtų bifenoilo grupių elektroninių sistemų.

- Metaloorganinio  $(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso sužadavimas mažai keičia komplekso struktūrą ir beveik nepriklauso nuo prijungtų krūvininkų pernašos grupių.

## 2. Molekulių teorijos principai ir metodai

Molekulių teorija aprašo fizikinio mikropasaulio objektus kaip atomų bei iš jų sudarytų molekulių rinkinius. Atskiriems atomams nagrinėti pasitelkiamos atomo teorijos sąvokos, principai ir metodai. Pereinant prie cheminiais ryšiais susietų molekulių, visa fizikinė sistema padalijama į dviejų tipų dalelių – atomų branduolių ir elektronų – posistemas. Šiame skyriuje pateikiami pagrindiniai tokių sistemų nagrinėjimo principai.

### 2.1. Molekulinės sistemos banginė funkcija

#### 2.1.1. Šriodingerio lygtis

Pripažįstant eksperimentais patvirtintą faktą, kad mikroskopiniai fizikiniai objektai – *dalelės* – pasižymi ir bangos savybėmis, tokiems objektams aprašyti naudojama banginė *Šriodingerio lygtis* [12–16]:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \Phi(\vec{r}, t) && \text{(laikinė lygtis),} \\ E \Psi(\vec{r}) &= \hat{H} \Psi(\vec{r}), \quad \Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} && \text{(nuostovioji l.);} \end{aligned} \quad (1)$$

čia  $\hat{H}$  – Hamiltono<sup>4</sup> operatorius,  $\Phi, \Psi$  – nuo laiko ( $\Phi$ ) ir erdviųjų bei sukinių koordinačių priklausanti banginė funkcija,  $E$  – pilnutinė dalelės energija. Nėra iki galo sutariama, ar ši lygtis gali būti tinkamai išvesta iš kitų fizikos dėsnų, ar turėtų būti laikoma vienu iš kvantinės mechanikos postulatų [17]. Tačiau panašią lygtį įmanoma gauti, pavyzdžiui, įrašant dalelės de Broilio<sup>5</sup> bangos [18] formą į klasikinės banginės lygtis. Stovinčios bangos (nuostoviuoju) atveju iš banginės lygties

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x), \quad (2)$$

de Broilio bangos formos ir energijos sąryšių gaunama [17]:

<sup>4</sup> *William R. Hamilton*, liet. Hamiltonas

<sup>5</sup> *Louis de Broglie*, liet. de Broilis

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) f(x), \quad (3)$$

čia  $m$  – dalelės masė, o  $V$  – potencinė energija, kuri gali priklausyti nuo koordinatės  $x$ . Pridėjus likusias erdvines koordinates, pervadinus  $f$  į  $\Psi$  ir pertvarkius narius, gaunama jau matyta lygtis:

$$E \Psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V \right) \Psi(\vec{r}) \equiv \hat{H} \Psi(\vec{r}). \quad (4)$$

Labiausiai pripažinta banginės funkcijos  $\Psi$  fizikinė interpretacija susieja  $\Psi$  ir dalelės tikimybės tankį (galimų dalelės padėčių erdvėje skirstinį):

$$dP = |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (5)$$

\* *Apribojimai ir žymėjimai*

Šiame skyriuje bus nagrinėjama tik *nuostovioji* Šriodingerio lygtis, t. y. Hamiltono operatoriaus  $\hat{H}$  tikrinių verčių lygtis, kurios sprendiniai – tikrinės funkcijos – atitinka molekulinės sistemos banginę funkciją, o tikrinės vertės – sistemos energiją. Paprastumo dėlei taip pat nebus atsižvelgiama į reliatyvistinius efektus, nes įprastoms molekulinėms sistemoms, sudarytoms vien iš nedidelės masės atomų (atominis skaičius  $Z = 10-15$ ), šie efektai nėra ženklūs. Galiausiai bus naudojama *atominių vienetų* sistema:

$$e = m_e = \hbar = 1. \quad (6)$$

Daugelio dalelių sistemos banginė funkcija toliau žymima simboliais  $\Psi, \Phi$ , o atskirų sistemos dalelių (dažniausiai elektronų) banginės funkcijos žymimos  $\psi, \varphi, \phi$ . Naudojant įvairius artinius gauta sistemos energija arba jos komponentės žymimos  $E$  su įvairiais indeksais, o atskirų dalelių energijos –  $\varepsilon$ . Siekiant sutrumpinti matematinės išraiškas, kai kur integralai pakeičiami *braket* žymėjimais:

$$\langle f | \hat{Q} | g \rangle \equiv \int f^*(x) \hat{Q} g(x) dx. \quad (7)$$

### 2.1.2. *Borno ir Openhaimerio artinys*

Mikroskopinė „dalelė“, aprašoma Šriodingerio lygtimi (1), gali būti tiek atskiras atomas ar elementarioji dalelė, tiek visa molekulė; pavyzdžiui, dalelės–bangos dualumas buvo eksperimentiškai stebėtas fullereno molekulei [19]. Molekulės banginė funkcija bendruoju atveju priklauso nuo visų jos atomų branduolių ir elektronų erdviųjų koordinačių (elektrono sukinyms aptariamas 2.1.4 sk.). Kita vertus, yra žinoma, jog molekulės spektrinės savybės lemia ir cheminius ryšius sudaro elektroninė posistemė, o daug sunkesni atomų branduoliai palaiko molekulės struktūrą. Dėl šių priežasčių molekulių teorijoje dažniausiai naudojamas *Borno*<sup>6</sup> ir *Openhaimerio*<sup>7</sup> artinys [20], kuriuo remiantis molekulės banginė funkcija išskaidoma į elektroninę ir branduolių bangines funkcijas:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r})\Psi_z(\vec{R}). \quad (8)$$

Borno ir Openhaimerio artinys leidžia nagrinėti šias bangines funkcijas ir spręsti Šriodingerio lygtis elektroninei bei branduolių posistemėi atskirai. Tai atliekama dviem etapais. Laikant elektronus ir branduolius įelektrintomis taškinėmis dalelėmis, jų sąveika aprašoma elektrostatinės sąveikos Hamiltono operatoriumi:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_e + V_{ZZ} + \hat{T}_Z; \\ \hat{H}_e &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \\ V_{ZZ} &= \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad \hat{T}_Z = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2; \end{aligned} \quad (9)$$

čia  $i, j$  yra sistemos elektronus,  $A, B$  – branduolius žymintys indeksai,  $Z_A, M_A$  –  $A$ -tojo branduolio atominis skaičius ir masė. Pirmiausia šis operatorius pakeičiamas elektroninės posistemės operatoriumi, atmetant branduolių kinetinę energiją  $T_Z$  (*nejudrių branduolių artinys*), ir sprendžiama elektroninės posistemės lygtis

<sup>6</sup> *Max Born*, liet. Bornas

<sup>7</sup> *J. Robert Oppenheimer*, liet. Openhaimeris

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}) = (E_e(\vec{R}) - V_{ZZ}(\vec{R})) \Psi_e(\vec{r}), \quad (10)$$

čia  $\Psi_e$  priklauso nuo branduolių koordinatų  $R$  kaip nuo fiksuotų parametru. Kartojant (10) lygties sprendimą skirtingoms  $R$  reikšmėms, gaunama elektroninės energijos priklausomybė  $E_e(\vec{R})$ . Galiausiai gauta elektronų energijos funkcija ir branduolių kinetinės energijos narys panaudojami spręsti branduolių posistemės lygtį:

$$(\hat{T}_Z + E_e(\vec{R})) \Psi_Z(\vec{R}) = E_{\text{tot}} \Psi_Z(\vec{R}), \quad (11)$$

čia  $E_{\text{tot}}$  – pilnutinė molekulinė energija (elektroninė ir branduolių judėjimo).

Nuostoviosios Šriodingerio lygties sprendimas po truputį keičiant branduolių koordinates  $R$  yra ekvivalentus laike kintančios sistemos *adiabatiniam* artiniui [21]: daroma prielaida, jog kiekvienu laiko momentu sistemos banginė funkcija yra nuo laiko priklausančio Hamiltono operatoriaus tikrinė funkcija. Kadangi adiabatinio proceso metu sistemos kvantinė būsena nesikeičia, elektroninių būsenų suartėjimo ar susikeitimo atveju adiabatinis (tad ir Borno ir Openhaimerio) artinys negalioja.

### 2.1.3. *Daugelio dalelių banginė funkcija. Suderintinio lauko artinys*

Pagrindinė problema sprendžiant molekulinę Šriodingerio lygtį yra ta, jog analizinis lygties sprendinys yra rastas tik dviejų dalelių sistemai (pvz., vandenilio atomui). Visais kitais atvejais dėl dalelių (pvz., elektronų) tarpusavio sąveikos nario

$$\sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (12)$$

Hamiltono operatorius negali būti išskaidytas į atskirų dalelių komponentes.

Ši problema apeinama naudojant iteracinį *suderintinio lauko* artinį (SCF<sup>a</sup>), pasiūlytą Hartrio<sup>8</sup> [22,23]. Spėjama elektroninės posistemės banginė funkcija aproksimuojama kaip atskirų elektronų banginių funkcijų sandauga:

a angl. *self-consistent field*

8 Douglas R. Hartree, liet. Hartris

$$\Psi_e \equiv \Psi_0 = \psi_0^{(1)} \psi_0^{(2)} \dots \psi_0^{(N)}, \quad \psi_0^{(1)} \equiv \psi_0(\vec{r}_1), \quad (13)$$

čia viršutiniai indeksai nurodo elektrono numerį. Kiekvienam elektronui sprendžiama vieno elektrono Šriodingerio lygtis, fiksuojant visų kitų elektronų padėtis (viendalelis artinys):

$$\hat{h}^{(1)} \psi_1^{(1)} \equiv \left[ \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \hat{V}(\vec{r}_1; \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] \psi_1^{(1)} = \varepsilon_1 \psi_1^{(1)} \quad (14)$$

(čia koordinatės  $\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  yra fiksuotos), ir gautos vieno elektrono banginės funkcijos  $\psi_1^{(i)}$  pakeičia pradines:

$$\Psi_e = \psi_1^{(1)} \psi_0^{(2)} \dots \psi_0^{(N)}. \quad (15)$$

Tokiu būdu po  $N$  žingsnių gaunama nauja daugelio dalelių banginė funkcija

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \psi_1^{(1)} \psi_1^{(2)} \dots \psi_1^{(N)} \quad \text{ir energija} \\ E_1 &= \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} \int |\psi_1^{(i)}|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\psi_1^{(j)}|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j. \end{aligned} \quad (16)$$

Ciklas (14)–(16) kartojamas tol, kol atskirų elektronų banginės funkcijos (arba atitinkamos tikrinės vertės, t. y. energija) nustoja kisti tarp iteracijų. Taip naudojant suderintinio lauko artinį tiesioginė elektronų sąveika pakeičiama atskirų elektronų judėjimu suvidurkintame kitų elektronų lauke.

Suderintinio lauko artinys savo pirmine forma skaičiavimams naudojamas retai, nes tiesioginė elektronų banginių funkcijų sandauga netenkina elektroninės posistemės banginei funkcijai taikomų apribojimų (2.1.4 sk.). Visgi daugelio dalelių sąveikos pakeitimo atskiros dalelės sąveika su abstrakčiu lauku bei iteracinio tikslinimo principai naudojami daugelyje kitų metodų, dažnai paliekant ir „suderintinio lauko“ pavadinimą bei SCF žymėjimą.

#### 2.1.4. *Elektrono banginės funkcijos savybės. Sleiterio determinantai*

Suderintinio lauko metodas neapriboja atskiro elektrono banginės funkcijos formos. Kita vertus, ši forma privalo tenkinti stebimas fizikines elektrono savybes. Pirma, elektronas turi sukinių  $s$ , ir dviejų tos pačios sistemos elektronų banginės funkcijos su vienodomis erdvinėmis koordinatėmis privalo turėti

skirtingas sukinio reikšmes [24]:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_1, s_1) = 0. \quad (17)$$

Antra, elektronai yra fermionai, todėl elektronų posistemės banginė funkcija privalo būti antisimetrinė dviejų elektronų sukeitimo vietomis atžvilgiu [25]:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (18)$$

Abu apribojimai yra **Paulio**<sup>9</sup> *principo* variantai. Siekiant patenkinti šiuos apribojimus, daugiaelektronės sistemos banginė funkcija konstruojama kaip atskirų elektronų banginių funkcijų sandaugų tiesinė kombinacija – **Sleiterio**<sup>10</sup> *determinantas* [26,27]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} \alpha^{(1)} & \psi_1^{(1)} \beta^{(1)} & \psi_2^{(1)} \alpha^{(1)} & \cdots & \psi_N^{(1)} \beta^{(1)} \\ \psi_1^{(2)} \alpha^{(2)} & \psi_1^{(2)} \beta^{(2)} & \psi_2^{(2)} \alpha^{(2)} & \cdots & \psi_N^{(1)} \beta^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{(2N)} \alpha^{(2N)} & \psi_1^{(2N)} \beta^{(2N)} & \psi_2^{(2N)} \alpha^{(2N)} & \cdots & \psi_N^{(2N)} \beta^{(2N)} \end{vmatrix}, \quad (19)$$

čia  $\psi_i^{(j)}$  yra  $i$ -toji vienelektronė banginė funkcija nuo  $j$ -tojo elektrono koordinačių, o  $\alpha, \beta$  – sukininės funkcijos:

$$\alpha(s) = \begin{cases} 1, & s = 1/2 \\ 0, & s = -1/2 \end{cases}, \quad \beta(s) = \begin{cases} 0, & s = 1/2 \\ 1, & s = -1/2 \end{cases}. \quad (20)$$

$N$  erdvinių banginių funkcijų ir dvi sukininės funkcijos aprašo sistemą iš  $2N$  elektronų, dar vadinamą uždarytą sluksnių sistema (terminas kilęs iš atomo fizikos – čia elektrono energijos lygmenys atitinka skirtingus atstumus nuo atomo branduolio, arba sluksnius). Panašiai, tik sudėtingiau, galima aprašyti ir atvirą sluksnių sistemą, kurioje ne visos erdvinės funkcijos atitinka po du elektronus. Pažymėtina, jog Sleiterio determinantas **nėra** sąveikaujančių elektronų banginė funkcija – jis tėra Paulio principą tenkinanti atskirų elektronų sistemos matematinė išraiška.

<sup>9</sup> *Wolfgang Pauli*, liet. Paulis

<sup>10</sup> *John C. Slater*, liet. Sleiteris

## 2.2. Hartrio ir Foko metodas

### 2.2.1. Elektroninės posistemės energija. Hartrio integralai

Iš nuostoviosios Šriodingerio lygties (1) gaunama sistemos energijos išraiška yra

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} d\xi}{\int \Psi^* \Psi d\vec{r} d\xi}, \quad (21)$$

čia integruojama erdvinėmis ir sukinnėmis koordinatėmis. Elektroninės posistemės energija gaunama naudojant Hamiltono operatorių  $\hat{H}_e$  (9) ir Sleiterio determinantą kaip banginę funkciją (19). Be to, jei pasirinkta banginė funkcija yra normuota (žr. 2.2.2 sk.), integralas vardiklyje tampa lygus vienetui. Tada įsistačius reikiamas išraiškas ir atlikus matematinius veiksmus, gaunama energijos išraiška yra atskirų dalelių energijų bei **Hartrio integralų**  $J$  ir  $K$  suma:

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}); \\ H_{ii} &= \int \psi_i^{*(1)} \hat{H}_c^{(1)} \psi_i^{(1)} d\vec{r}_1, \quad \hat{H}_c^{(1)} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}, \\ J_{ij} &= \int \psi_i^{*(1)} \psi_i^{(1)} \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_j^{*(2)} \psi_j^{(2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \\ K_{ij} &= \int \psi_i^{*(1)} \psi_j^{*(2)} \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_i^{(2)} \psi_j^{(1)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2; \end{aligned} \quad (22)$$

čia  $H_{ii}$  –  $i$ -tojo elektrono sąveikos su branduoliais integralas,  $J_{ij}$  – *Kulono*<sup>11</sup> integralas ir  $K_{ij}$  – *pakaitinis* integralas. Pastarieji du integralai aprašo elektronų tarpusavio stūmą;  $K$  gali būti laikomas  $J$  integralo pataisa sukinių turinčioms dalelėms.

<sup>11</sup> *Charles de Coulomb*, liet. Kulonas



### 2.2.2. Variacinė teorema

Kaip minėta 2.1.1 skyrelyje, nuostovioji Šriodingerio lygtis yra Hamiltono operatoriaus tikrinių verčių lygtis; įstačius į ją tikrines funkcijas, gaunamos tikrinės vertės – energijos reikšmės, kurias gali įgyti sistema. Pagrindinę sistemos būseną atitinka mažiausios energijos reikšmė  $E_0$ .

**Variacinė teorema** teigia, kad naudojant bet kokią normuotą banginę funkciją energijos reikšmė, gaunama pagal (21) formulę, yra didesnė arba lygi mažiausiai tikrinei vertei  $E_0$  [28]:

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} d\xi \geq E_0, \quad (23)$$

čia Hamiltono operatorius  $H$  nepriklauso nuo laiko, o  $\Psi$  tenkina uždavinio kraštines sąlygas, bet gali nebūti operatoriaus tikrinė funkcija. Teorema įrodoma skleidžiant bandomąją funkciją ortonormuotomis tikrinėmis funkcijomis:

$$\Psi = \sum_k a_k \Phi_k, \quad \hat{H} \Phi_k = E_k \Phi_k. \quad (24)$$

Tada

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} d\xi = \int \sum_k a_k^* \Phi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \Phi_j d\vec{r} d\xi = \\ &= \int \sum_k a_k^* \Phi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \Phi_j d\vec{r} d\xi = \int \sum_k a_k^* \Phi_k^* \sum_j a_j E_j \Phi_j d\vec{r} d\xi = \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \Phi_k^* \Phi_j d\vec{r} d\xi = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj} = \sum_k |a_k|^2 E_k; \end{aligned} \quad (25)$$

$$E_k \geq E_0, \quad |a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_0, \quad \text{ir}$$

$$E = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |a_k|^2 = E_0.$$

Jei bandomoji funkcija nėra normuota, variacinė teorema gali būti išreikšta taip:

$$\int N^* \Psi^* \hat{H} N \Psi d\vec{r} d\xi = |N|^2 \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{r} d\xi \geq E_0, \quad (26)$$

čia  $|N|^2 = \frac{1}{\int \Psi^* \Psi d\vec{r} d\xi}$  – normavimo konstanta

(plg. (21) formulę).

Iš variacinės teoremos plaukia dvi molekulių teorijai svarbios išvados. Pirma, energija  $E$  yra aprėžta iš apačios (nes  $E \geq E_0$ ). Antra, kuo mažesnė energija  $E$ , tuo bandomoji banginė funkcija  $\Psi$  yra artimesnė tikrajai pagrindinės būsenos banginei funkcijai  $\Phi_0$ . Tai reiškia, kad molekulės savybes pagrindinėje būsenoje ( $E_0$  ir  $\Phi_0$ ) galima nustatyti minimizuojant (23) integralą.

### 2.2.3. *Bazinės funkcijos. Molekulinės orbitalės*

Energijos integralo (23) minimizavimo rezultatas priklauso nuo banginę funkciją  $\Psi$  sudarančių atskiro elektrono banginių funkcijų formos. Žinomiausias metodas aprašyti (molekulinę) elektrono banginę funkciją yra Paulingo<sup>12</sup> [29] ir Lenardo-Džounso<sup>13</sup> [30] pasiūlytas atominių orbitalių tiesinės kombinacijos (LCAO<sup>b</sup>) metodas. Jo esmė – elektrono banginė funkcija molekulėje sudaroma iš viendalelės Šriodingerio lygties sprendinių molekulės atomų elektronams (atominių orbitalių):

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i. \quad (27)$$

Siejant jas su atominėmis orbitalėmis, tokios banginės funkcijos vadinamos *molekulinėmis orbitalėmis* (MO) [31].

Kadangi atomams jungiantis į molekulę atominės orbitalės pakinta, molekulinėms orbitalėms aprašyti naudojami specialūs *bazinių funkcijų* rinkiniai. Jų parametrai gaunami iš neempirinių atominių orbitalių skaičiavimų ir patikslinami, kad geriau atitiktų molekulinis reiškinys. Be to, bazinių funkcijų rinkinio parametrai parinkti taip, kad funkcijas bei jų tiesines kombinacijas būtų patogiau naudoti skaičiavimams (2.3 sk.). Bazinių funkcijų  $\phi$  forma yra fiksuota, o molekulinės orbitalės forma parenkama (pvz., siekiant minimizuoti energijos integralą) keičiant koeficientus  $c_i$ . Skaičiavimų metu gaunama kur kas daugiau molekulinėms orbitalėms nei sistemos elektronų. Molekulinės orbi-

<sup>12</sup> Linus C. Pauling, liet. Paulingas

<sup>13</sup> John E. Lennard-Jones, liet. Lenardas-Džounsas

<sup>b</sup> angl. *linear combination of atomic orbitals*

talės, kurių energijos (tikrinės vertės  $\varepsilon$ ) yra mažiausios, naudojamos sudaryti pagrindinės būsenos Sleiterio determinantą (19) ar kitą sistemos banginės funkcijos išraišką; jos vadinamos *užimtomis*. Likusios molekulinės orbitalės vadinamos *laisvomis* arba *virtualiomis*; jos naudojamos, siekiant patikslinti sistemos banginės funkcijos formą arba aprašyti sužadintas sistemos būsenas (2.4 sk.).

Rezultatų skyriuose pirmosios  $N$  molekulių orbitalių (užimtos, t. y. sistemos pagrindinės būsenos elektronus atitinkančios banginės funkcijos) numeruojamos 1, 2, 3, ..., pradedant nuo didžiausios energijos orbitalės, o likusios molekulinės orbitalės (virtualios, t. y. kitas galimas elektronų būsenas atitinkančios banginės funkcijos) numeruojamos 1', 2', 3', ..., pradedant nuo mažiausios energijos orbitalės:

$$\begin{array}{l} \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N, \quad \psi_{N+1}, \dots, \psi_{N_{BS}} \\ N, N-1, \dots, 2, 1, \quad 1', 2', \dots, (N_{BS}-N)'; \end{array} \quad (28)$$

čia  $N_{BS}$  – bazinių funkcijų skaičius, o  $2N$  – uždarų sluoksnių sistemos elektronų skaičius. 1 orbitalė dažnai žymima HOMO<sup>c</sup>, o 1' orbitalė – LUMO<sup>d</sup>.

#### 2.2.4. Energijos minimumo paieška matricų diagonalizavimo būdu

Naudojant atominių orbitalių tiesinę kombinaciją (27) (bazinių funkcijų rinkinį) ir darant prielaidą, jog sistemoje yra tik vienas elektronas, sistemos energija iš Šriodingerio lygties gali būti išreikšta taip:

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}}, \quad \text{čia} \quad (29)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\vec{r},$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\vec{r} - \text{sanklotos integralai.}$$

c angl. *highest occupied molecular orbital*

d angl. *lowest unoccupied molecular orbital*

Energijos minimumo sąlygą banginės funkcijos atžvilgiu atitinka sąlygos koeficientams  $c$ :

$$(\text{visiems } c_i) \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0. \quad (30)$$

Iš šių sąlygų išplaukia lygčių sistema

$$(\text{visiems } i) \quad \sum_j (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0, \quad (31)$$

kurią galima užrašyti matricine forma:

$$\mathbf{H} \vec{c} = \mathbf{S} E \vec{c}. \quad (32)$$

Daugelio elektronų atveju panašiai [32] gaunama matricinė lygtis visų elektronų (molekulinių orbitalių) energijoms:

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (33)$$

čia  $\mathbf{C}$  – koeficientų matrica, o  $\boldsymbol{\varepsilon}$  – diagonali energijos verčių matrica. Jei  $\mathbf{S}$  – vienetinė matrica, (33) lygtį galima perrašyti:

$$\mathbf{H} = \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{C}^{-1}. \quad (34)$$

Diagonalizavus  $\mathbf{H}$  matricą, gaunamos tikrinės vertės  $\varepsilon$  (t. y. dalelių energijos) ir koeficientai  $c$  (t. y. banginių funkcijų forma).

Sanklotos matrica  $\mathbf{S}$  yra vienetinė matrica tik tada, jei bazinės funkcijos yra ortogonalios ir normuotos:

$$S_{ij} \equiv \int \phi_i^* \phi_j d\vec{r} = \delta_{ij}. \quad (35)$$

Bazinės funkcijos, centruotos ties atomų branduoliais (tokios yra atominės orbitalės ir visos kitos praktikoje naudojamos „fizikinės“ funkcijos), negali būti ortogonalios – bendru atveju jos persikloja. Tačiau įmanoma sukonstruoti bazinių funkcijų tiesines kombinacijas, kurios būtų ortogonalios ir normuotos. Molekulių teorijos skaičiavimuose tam dažnai naudojama simetrinė arba *Liovdino*<sup>14</sup> *ortogonalizavimo* procedūra [33]. Ji remiasi tokiu matriciniu sąryšiu:

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{P} f(\mathbf{D}) \mathbf{P}^{-1}, \text{ jei } \mathbf{A} = \mathbf{P} \mathbf{D} \mathbf{P}^{-1}. \quad (36)$$

<sup>14</sup> Per-Olov Löwdin, liet. Liovdinas

Iš pradžių sanklotos matrica  $\mathbf{S}$  diagonalizuojama:

$$\mathbf{S} = \mathbf{P}\mathbf{D}\mathbf{P}^{-1}. \quad (37)$$

Iš diagonalios matricos  $\mathbf{D}$  atvirkštinių elementų ištraukus šaknį, gaunama matrica  $\mathbf{D}^{-1/2}$ , o iš jos – ortogonalizuojanti matrica  $\mathbf{S}^{-1/2}$ :

$$\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{P}\mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{P}^{-1}. \quad (38)$$

Nesunku parodyti, jog

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}^{1/2} &= \mathbf{P}\mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{P}^{-1}\mathbf{P}\mathbf{D}^{1/2}\mathbf{P}^{-1} = \mathbf{P}\mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{D}^{1/2}\mathbf{P}^{-1} = \mathbf{1}, \text{ o} \\ \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S} &= \mathbf{P}\mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{D}\mathbf{P}^{-1} = \mathbf{P}\mathbf{D}^{1/2}\mathbf{P}^{-1} = \mathbf{S}^{1/2}. \end{aligned} \quad (39)$$

Tada

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{S}^{-1/2}, \quad \mathbf{C}' = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C}, \text{ ir iš (33) lygties} \\ \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{C}' &= \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \text{ arba } \mathbf{H}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (40)$$

Diagonalizavus matricą  $\mathbf{H}'$ , gaunamos pradinį uždavinį tenkinančios tikrinės vertės ir pakeistų koeficientų matrica  $\mathbf{C}'$ , iš kurios nesunkiai išreiškiami ieškomi koeficientai  $c$ .

### 2.2.5. *Hartrio ir Foko lygtys*

Kaip parodyta 2.2.1 skyrelyje, elektronų sistemos, kurios banginė funkcija aprašoma Sleiterio determinantu, energija gali būti išreikšta Hartrio integralais (22). Ieškant tokios formos energijos minimumo molekulinėse orbitalėse atžvilgiu, gaunamos *Hartrio ir Foko*<sup>15</sup> lygtys [34].

Minimumo sąlyga su apribojimu, kad elektronų banginės funkcijos turi likti ortonormuotos, užrašoma naudojant neapibrėžtus Lagranžo<sup>16</sup> daugiklius  $l_{ij}$ :

$$\delta E + \delta \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N l_{ij} S_{ij} = 0. \quad (41)$$

Ištačius energijos išraišką (22) bei sanklotos integralų išraišką (analogiškas (35)) bei atlikus matematinius veiksmus, gaunamos tokios lygtys:

<sup>15</sup> *Vladimir Fock*, rus. Фок, liet. Fokas

<sup>16</sup> *Joseph-Louis Lagrange*, liet. Lagranžas

$$\hat{F} \psi_i^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N l_{ij} \psi_j^{(1)},$$

čia  $\hat{F} = \hat{H}_c^{(1)} + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j^{(1)} - \hat{K}_j^{(1)})$  – Foko operatorius;

$$\hat{H}_c^{(1)} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}, \quad (42)$$

$$\hat{J}_j^{(1)} = \int \psi_j^{*(2)} \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_j^{(2)} d\vec{r}_2,$$

$$\hat{K}_j^{(1)} \psi_i^{(1)} = \psi_j^{(1)} \int \psi_j^{*(2)} \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \psi_i^{(2)} d\vec{r}_2.$$

Siekiant gauti patogią matricinę formą, koeficientų  $l$  matrica diagonalizuojama:

$$\mathbf{L}' = \mathbf{P} \mathbf{L} \mathbf{P}^{-1}, \quad \psi' = \mathbf{P} \psi \equiv \mathbf{P} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{1}{2} \mathbf{L}', \quad (43)$$

$$\hat{F}' = \mathbf{P} \hat{F} \mathbf{P}^{-1}, \quad \text{ir } \hat{F}' \psi' = \boldsymbol{\varepsilon} \psi'.$$

Taip nuostovioji Šriodingerio lygtis (1) pakeičiama viendalelio operatoriaus (*Foko operatoriaus*) lygčių sistema atskiroms molekulinėms orbitalėms. Foko operatoriaus narys  $H_c$  aprašo elektrono judėjimą branduolių potenciniame lauke, o nariai  $J$  ir  $K$  apibūdina suvidurkintą kitų elektronų „sąveiką“. Be to, reikia pastebėti, kad gauta lygtis ne visai atitinka tikrinių verčių lygtį, nes Foko operatorius priklauso nuo banginės funkcijos formos (per  $J$  ir  $K$ ). Tai sprendžiama naudojant iteracinį algoritmą, kol banginių funkcijų forma arba energijos reikšmės nustoja kisti. Kadangi šis procesas analogiškas 2.1.3 skyrelyje aprašytam artiniui, Hartrio ir Foko lygtys taip pat kartais vadinamos suderintinio lauko lygtimis.

Atliekant skaičiavimus, Hartrio ir Foko lygtys dažniausiai užrašomos bazinių funkcijų rinkiniui ir sprendžiamos matricų diagonalizavimo būdu. Matricinė lygčių forma žinoma kaip *Rutano*<sup>17</sup> ir *Holo*<sup>18</sup> lygtys [35,36].

<sup>17</sup> *Clemens Roothaan*, liet. Rutanas

<sup>18</sup> *George G. Hall*, liet. Holas

*\* Apibendrinimas: Hartrio ir Foko metodo skaičiavimų schema*

1. Parenkama molekulės geometrija (branduolių padėtys  $R$ ), bazinių funkcijų  $\phi$  rinkinys (2.2.3 sk.) ir pradinė užimtų molekulinų orbitalių  $\psi$  forma (per bazines funkcijas). Papildomai nurodomas molekulės krūvis ir multiplietiškumas, kurie nusako nesuporuotų elektronų skaičių.

2. Apskaičiuojami integralai, reikalingi  $\hat{H}_c$  (viennelektroniai integralai) ir  $2J - K$  (dvielektroniai integralai) operatorių išraiškoms, bei sanklotos integralai  $S$ .

3. Diagonalizuojama  $S$  matrica ir gaunama  $S^{-1/2}$  (2.2.4 sk.).

4. Iš 2 žingsnio integralų sudaroma Foko operatoriaus matrica  $F$ .

5. Ortogonalizuojama ir diagonalizuojama matrica  $F \rightarrow F' \rightarrow C' \epsilon C'^{-1}$ .

6. Transformuojami banginių funkcijų koeficientai  $C' \rightarrow C$ .

7. 5–6 žingsnių metu gauti rezultatai (koeficientai  $c$ , energijos  $\epsilon$  arba kiti parametrai) palyginami su ankstesnės iteracijos rezultatais.

8. Naudojant gautus koeficientus  $c$  atnaujinama matrica  $F$  (2–4 žingsniai) ir kartojami 5–7 žingsniai, kol rezultatai nebekinta.

## 2.3. Bazinių funkcijų rinkiniai

### 2.3.1. Bazinių funkcijų tipai

Pirmosios atomų skaičiavimams naudotos bazinės funkcijos buvo *Sleiterio tipo* orbitalės (STO) [37]:

$$\phi^{\text{STO}}(\vec{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha|r|} \quad (\text{realiosios Dekarto STO}), \quad (44)$$

čia  $N$  – normavimo konstanta,  $x, y, z$  – vektoriaus  $\vec{r}$  komponentės, o  $l, m, n$  – judesio kiekio momento  $L$  komponentės ( $L = l+m+n$ ). Šiandien molekulių teorijoje dažniausiai naudojamos *Gauso*<sup>19</sup> tipo orbitalės (GTO) [38]:

$$\phi^{\text{GTO}}(\vec{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha|r|^2} \quad (\text{Dekarto GTO}), \quad (45)$$

$$\phi^{\text{GTO}}(\vec{r}) = N |r|^L e^{-\alpha|r|^2} Y_L^M(\theta, \varphi) \quad (\text{sferinės GTO}); \quad (46)$$

čia  $-L \leq M \leq L$ , o  $Y_L^M(\theta, \varphi)$  yra sferinės funkcijos. Pagrindinis Gauso tipo orbitalių privalumas yra tas, kad kelių Gauso funkcijų sandauga vėl yra Gauso funkcija (tokios funkcijos normavimas aptartas [39]); dėl to labai supaprastėja skaičiuojamų integralų išraiškos. Kita vertus, Gauso funkcijos forma prasčiau atitinka elektronų tankio pasiskirstymą atomuose ir molekulėse, todėl tenka naudoti daugiau funkcijų (gaunamos didesnės eilės matricos).

### 2.3.2. Bazinių funkcijų savybės

Atskirų bazinių funkcijų formą lemia įvairios elektronų savybės:

- Atominės orbitalės (s, p, d, f, ...) skiriasi tiek viena nuo kitos, tiek nuo idealizuotos Gauso funkcijos. Todėl bazinę funkciją (pvz., 1s) gali sudaryti kelios Gauso funkcijos:

$$\phi^{\text{GTO}}(\vec{r}) = N x^l y^m z^n \sum_{i=1}^{n_c} c_i e^{-\alpha_i|r|^2}. \quad (47)$$

Ši suma pirmiausia naudota būtent *Sleiterio tipo* orbitalėms aproksimuoti [40].

---

<sup>19</sup> *Carl Friedrich Gauss*, liet. Gausas



- Elektronai atome yra išsidėstę sluoksniais. Jei (47) formulėje koeficientai  $\alpha$  yra vienodi vieno sluoksnio orbitalėms (pvz.,  $\alpha_{2s} = \alpha_{2p}$ ), jos vadinamos *sutrauktomis* Gauso tipo orbitalėmis (CGTO<sup>e</sup>).

- Išorinių sluoksnių (valentiniai) elektronai, kurie dalyvauja susidarant cheminiams ryšiams molekulėje, labai skiriasi nuo vidinių sluoksnių elektronų. Į šiuos skirtumus atsižvelgiama dviem būdais. Pirma, bazinių funkcijų rinkiniai naudoja skirtingą Gauso funkcijų skaičių bei koeficientus vidinėms ir valentinėms atominėms orbitalėms aprašyti. Antra, vidinių sluoksnių orbitalės, ypač sunkiems daugelio sluoksnių atomams, gali būti pakeistos branduolio poveikį ekranuojančiu efektiniu potencialu, nes šiose orbitalėse esantys elektronai silpnai sąveikauja su išorinių sluoksnių ar kitų atomų elektronais.

- Valentinės atominės orbitalės, nuo kurių formos smarkiau priklauso molekulinės sistemos savybės, taip pat neretai aprašomos keliais „sluoksniais“ (skirtingų koeficientų  $\alpha$  Gauso funkcijomis). Tokiu būdu gaunamos *padalinto valentingumo*<sup>f</sup> funkcijų bazės. Dažniausiai skaičiavimams naudojami padalinto valentingumo bazinių funkcijų rinkiniai yra paremti Pouplo<sup>20</sup> [41] ir Daningo<sup>21</sup> [42] darbais.

- Išorinių sluoksnių elektronai dėl aplinkos poveikio linkę pasiskirstyti kryptingai. Jei šis efektas svarbus, prie bazinių funkcijų rinkinio gali būti pridėtos papildomos *poliarizacinės funkcijos*, atitinkančios būsenas su didesniu judesio kiekio momentu  $L$ . Dažniausiai sutinkamos  $d$  poliarizacinės funkcijos, kurios papildo išorinio sluoksnio  $p$  funkcijų aprašymą. Vandens ir helio atomams gali būti naudojamos  $p$ , o sunkesniems atomams –  $f$  ir tolesnės poliarizacinės funkcijos. Šios funkcijos leidžia gaunamam elektronų krūvio tankiui erdvėje pasiskirstyti lanksčiau.

---

e angl. *contracted Gaussian-type orbital*

f angl. *split-valence*

20 *John A. Pople*, liet. Pouplas

21 *Thom H. Dunning, Jr.*, liet. Daningas

- Sužadintos molekulės, daugiamolekulinio komplekso arba neigiamo jono išorinio sluoksnio elektronai gali būti silpniau susieti su konkrečiu atomu ir gerokai nuo jo nutolti. Siekiant įskaityti šį efektą, pridedamos mažos  $\alpha$  reikšmės *difuzinės funkcijos*, nekeičiant judesio kiekio momento  $L$  (dažniausiai – po vieną funkciją kiekvienam atomo išorinio sluoksnio elektronui).

Didesnis bazinių funkcijų skaičius paprastai reiškia, kad molekulės banginė funkcija aprašoma tiksliau; šio patikslinimo mastas priklauso nuo bazinių funkcijų rinkinio komponentų ir nagrinėjamos sistemos savybių. Siekiant kokybiškai palyginti įvairius skaičiavimų metodus, neretai naudojamas *ribinės funkcijų bazės*<sup>g</sup>, kurios didinimas nebekeičia Hartrio ir Foko metodu gautos sistemos energijos reikšmės, terminas.

\* *Bazinių funkcijų rinkinio pavyzdys: cc-pVTZ*

cc-pVTZ yra Daningo tipo bazinių funkcijų rinkinys [43]. Šio tipo rinkinyje bazinių funkcijų skaičius kiekvienam atomo sluoksniui yra nuosekliai didinamas, neišskiriant pagrindinių ir poliarizacinių funkcijų.

- „V“ reiškia, kad vidinių atomo sluoksnių ir valentinio sluoksnio bazinės funkcijos aprašomos skirtingu Gauso funkcijų kiekiu, pvz., antrojo periodo elementams (47) formulėje  $n_c^{(1s)} \neq n_c^{(2s)}$ .

- „T“, arba 3, nurodo padalinto valentingumo laipsnį, t. y. valentinio sluoksnio orbitalės „pasluoksnius“. Šiuo atveju antrojo periodo elementams  $n_c^{(2s)} = n_1 + n_2 + n_3$ . (Sleiterio tipo orbitalėms  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ .)

- „cc“ reiškia, kad vidiniai bazinių funkcijų koeficientai optimizuoti skaičiavimų, įskaitančių elektronų koreliaciją (CISD – 2.4.3 sk.), metu.

Tad cc-pVTZ bazėje vandenilio atomas aprašomas šiomis funkcijomis: [1s, 1s', 1s'', 1p\*, 1p\*, 1d\*]. s' funkcijos gali būti laikomos papildomomis padalinto valentingumo komponentėmis („pasluoksniais“), o p\* ir d\* – poliariza-

---

<sup>g</sup> angl. *basis set limit*

cinėmis funkcijomis. Analogiškai, anglies atomą aprašo šios funkcijos: [1s, 2s, 2s', 2s', 2p, 2p', 2p', 2d\*, 2d\*, 2f\*]. Pagrindinės funkcijos dar gali būti sudarytos iš kelių Gauso funkcijų (pvz., 3 vandenilio 1s funkcijos arba 8 anglies 2s funkcijos). *GAMESS* skaičiavimų pakete [8,9] naudojami cc-pVTZ rinkinio parametrai vandenilio ir anglies atomams pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. **Bazinių funkcijų rinkinio cc-pVTZ parametrai**

<b>Orbitalė</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>c</math></b>	(žr. (47) formulę)
<b>H:</b>			
1S	33.8700000	0.025494863235	
1S	5.0950000	0.190362765893	
1S	1.1590000	0.852162022245	
1S'	0.3258000	1.000000000000	
1S'	0.1027000	1.000000000000	
1P*	1.4070000	1.000000000000	
1P*	0.3880000	1.000000000000	
1D*	1.0570000	1.000000000000	
<b>C:</b>			
1S	8236.0000000	0.000542430189	
1S	1235.0000000	0.004196427901	
1S	280.8000000	0.021540914108	
1S	79.2700000	0.083614949614	
1S	25.5900000	0.239871618922	
1S	8.9970000	0.443751820060	
1S	3.3190000	0.353579696469	
1S	0.3643000	-0.009176366076	
2S	8236.0000000	-0.000196392234	
2S	1235.0000000	-0.001525950274	
2S	280.8000000	-0.007890449028	
2S	79.2700000	-0.031514870532	
2S	25.5900000	-0.096910008320	
2S	8.9970000	-0.220541526288	
2S	3.3190000	-0.296069112937	
2S	0.3643000	1.040503432950	
2S'	0.9059000	1.000000000000	
2S'	0.1285000	1.000000000000	
2P	18.7100000	0.039426387165	
2P	4.1330000	0.244088984924	
2P	1.2000000	0.815492008943	
2P'	0.3827000	1.000000000000	
2P'	0.1209000	1.000000000000	
2D*	1.0970000	1.000000000000	
2D*	0.3180000	1.000000000000	
2F*	0.7610000	1.000000000000	

## 2.4. Elektronų koreliacija

### 2.4.1. Koreliacijos energija

Didžiausias Hartrio ir Foko metodo paklaidų šaltinis yra viendalelis artinys, t. y. prielaida, kad atskiri elektronai (aprašomi Sleiterio determinantu (19)) nepriklausomai juda branduolių ir kitų elektronų kuriamame elektrostatiniame lauke (aprašomame Foko operatoriumi (42)). Taip neatsižvelgiama į faktą, kad visi elektronai yra taškinės dalelės ir kad gretimų elektronų judėjimas yra susietas (koreliuotas). Elektronų, kaip taškinių dalelių, tarpusavio sąveika gali būti aprašoma įsivaizduojant, jog elektronai turi elektrostatinės sąveikos (Kulono) [44,45] bei sukinio (Fermi<sup>22</sup>) [46,47] efektinius spindulius<sup>h,i</sup>. Hartrio ir Foko metodas neatsižvelgia į Kulono efektinį spindulį, todėl vidutiniai atstumai tarp elektronų Hartrio ir Foko molekulinėse orbitalėse yra mažesni negu realūs atstumai, ir gaunama sistemos energija  $E_{\text{HF}}$  yra aukštesnė.

Dydis, nusakantis susietų elektronų judėjimo indėlį, vadinamas **koreliacijos energija**. Ji gali būti apibrėžta [48] kaip skirtumas tarp tikslios tikrinės vertės bei idealizuotu Hartrio ir Foko metodu (t. y. naudojant ribinę funkcijų bazę; žr. 2.3.2 sk.) gautos reikšmės duotai sistemos būsenai ir Hamiltono operatoriui:

$$E_c = E - E_{\text{HF}} \quad (48)$$

Koreliacijos energija skiriama į *dinaminę* (paklaidą dėl elektronų judėjimo) ir *statinę* (paklaidą dėl banginės funkcijos aprašymo vienu determinantu). Dinaminė koreliacijos energijos dalis gali būti įvertinta trikdžių teorijos ir konfigūracijų superpozicijos metodais, o statinė energijos paklaida sumažinama naudojant daugiakonfigūracinį metodą.

---

<sup>22</sup> *Enrico Fermi*, liet. Fermis

h angl. *Coulomb hole*

i angl. *Fermi hole*

### 2.4.2. Trikdžių teorijos taikymas molekulinėms sistemoms

Trikdžių teorija kvantinėje mechanikoje bendruoju atveju aprašo sudėtingos sistemos savybes kaip elgesį idealizuotos (supaprastintos) sistemos, veikiamos santykinai mažo trikdžio. Stacionariu atveju naudojama Reilėjaus<sup>23</sup> ir Šriodingerio teorija [14,49]:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \\ \Psi &= \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi^{(i)}, \quad E = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E^{(i)},\end{aligned}\quad (49)$$

čia  $\lambda$  – trikdžio parametras. Šia teorija remiasi *Miolerio*<sup>24</sup> ir *Pleseto*<sup>25</sup> metodas [50], kuri skaičiavimams pirmąsyk pritaikė Binklis<sup>26</sup> ir Pouplas [51].

Pagal Miolerio ir Pleseto metodą, idealizuota sistema yra atskirų nesąveikaujančių elektronų sistema, aprašoma Foko operatoriumi (42):

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &\equiv \hat{F}, \quad \hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{F}; \\ \hat{F} \Psi^{(0)} &= \sum_{k=1}^{2N} \hat{f}^{(k)} \Psi^{(0)} = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \Psi^{(0)},\end{aligned}\quad (50)$$

čia indeksas  $k$  žymi elektrono numerį. Tokios sistemos energija yra nulinės eilės artinys, žymimas MP0:

$$E^{(0)} = E_{\text{MP0}} = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (51)$$

Pirmos eilės artinys, MP1, įskaito Kulono bei pakaitinio integralų duodamas pataisas ir yra ekvivalentus Hartrio ir Foko metodui:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | (\hat{H} - \hat{F}) | \Psi^{(0)} \rangle = E_{\text{HF}} - E_{\text{MP0}}. \quad (52)$$

Todėl pirmoji koreliacinė energijos pataisa gaunama naudojant antros eilės artinį, žymimą MP2:

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = E_{\text{MP2}} - E_{\text{HF}}, \quad (53)$$

<sup>23</sup> *John W. Strutt, lord Rayleigh*, liet. Reilėjus

<sup>24</sup> *Christian Møller*, liet. Mioleris

<sup>25</sup> *Milton S. Plesset*, liet. Plesetas

<sup>26</sup> *J. Stephen Binkley*, liet. Binklis

čia indeksai  $n$  ir  $k$  žymi atitinkamai pradinės sistemos elektrono ir sutrikdytos sistemos elektrono numerius. Naudojant uždaru sluoksnių sistemos molekulinės orbitales, gaunama tokia energijos išraiška:

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{j>i}^N \sum_{b>a}^{\infty} \frac{|\langle ab || (\vec{r}_{12})^{-1} || ij \rangle - \langle ab || (\vec{r}_{12})^{-1} || ji \rangle|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_a + \varepsilon_j - \varepsilon_b}; \quad (54)$$

$$\langle ab || (\vec{r}_{12})^{-1} || ij \rangle = \int {}^s \psi_a^{*(1)} {}^s \psi_b^{*(2)} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} {}^s \psi_i^{(1)} {}^s \psi_j^{(2)} d\vec{r}_1 d\xi_1 d\vec{r}_2 d\xi_2,$$

čia  ${}^s \psi \equiv \psi \alpha$  arba  $\psi \beta$  – sukininės orbitalės, o indeksai  $i, j$  ir  $a, b$  žymi atitinkamai užimtų ir laisvų (virtualių) molekulinėse orbitalių numerius.

Iš (54) išraiškos matyti, kad nedidelė elektronų tankio dalis formaliai yra sužadinta iš Hartrio ir Foko metodu gautų būsenų. Tai iš dalies pašalina supaprastinimo metu įvestus apribojimus, todėl sistemos banginė funkcija gali būti aprašoma tiksliau, o energija tampa artimesnė tikrajai (dėl nario (53) arba (54) išraiškų vardiklyje  $E^{(2)}$  visada  $< 0$ ). Aukštesnės eilės artiniai naudojami rečiau, nes sudėtingų išraiškų skaičiavimų kaštai sparčiai auga, o gaunamos pataisos būna nežymios arba net priešingo ženklo [52].

### 2.4.3. Konfigūracijų superpozicija

Iš trikdžių teorijos matyti (2.4.2 sk.), kad Hartrio ir Foko metodo rezultatai gali būti patikslinti įskaitant (formalius) elektroninius sužadinimus. Trikdžių teorijos atveju šie sužadinimai buvo sutrikdyto Hamiltono operatoriaus pasekmė. Kita vertus, elektroninius sužadinimus įmanoma išreikšti ir per banginę funkciją, pakeičiant Sleiterio determinantą. Šiuo principu remiasi **konfigūracijų superpozicijos** (CI<sup>y</sup>) metodas [53].

Naudojant Hartrio ir Foko metodą, pagrindinės būsenos Sleiterio determinantas (19) dažniausiai sudaromas iš molekulinėse orbitalių, kurių energijos  $\varepsilon$  yra pačios mažiausios. Tačiau realus bazinių funkcijų rinkinys, kuriame funkcijų yra daug daugiau negu sistemos elektronų, leidžia generuoti ir daugiau molekulinėse orbitalių. Elektroninio sužadinimo Sleiterio determinantas gaunamas angl. *configuration interaction*

mas, pakeičiant vieną ar kelias žemiausios energijos (užimtas) orbitales aukštesnės energijos (laisvomis arba virtualiomis) orbitalėmis. Pavyzdžiui, Sleiterio determinantas, kuriame  $N$ -tosios orbitalės (HOMO)  $\beta$  elektronas perkeltas į  $N+1$ -ąją orbitalę (LUMO), atrodo taip (pakeista orbitalė yra paskutiniame stulpelyje):

$$D_{\text{H-L}} = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)}\alpha^{(1)} & \psi_1^{(1)}\beta^{(1)} & \cdots & \psi_N^{(1)}\alpha^{(1)} & \psi_{N+1}^{(1)}\beta^{(1)} \\ \psi_1^{(2)}\alpha^{(2)} & \psi_1^{(2)}\beta^{(2)} & \cdots & \psi_N^{(2)}\alpha^{(2)} & \psi_{N+1}^{(1)}\beta^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1^{(2N)}\alpha^{(2N)} & \psi_1^{(2N)}\beta^{(2N)} & \cdots & \psi_N^{(2N)}\alpha^{(2N)} & \psi_{N+1}^{(2N)}\beta^{(2N)} \end{vmatrix}. \quad (55)$$

Naudojant CI metodą, sistemos banginė funkcija užrašoma kaip įvairius sužadinius atitinkančių determinantų tiesinė kombinacija:

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^M c_{si} D_s. \quad (56)$$

čia  $M$  – galimų determinantų skaičius. Sprendžiant lygčių sistemą kelioms būsenoms,  $i = 0$  atitinka pagrindinę būseną, o **sužadintos** būsenos gaunamos papildomai apribojant bangines funkcijas:

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (57)$$

Konfigūracijų superpozicijos metodo praktinį taikymą apsunkina galimų determinantų skaičius, kuris sparčiai auga didinant tiriamą sistemą. Siekiant gauti apytikslį, bet fizikiniais principais paremtą rezultatą, determinantų kiekis beveik visada ribojamas; tam naudojama *konfigūracinių funkcijų* (CSF<sup>j</sup>) sąvoka. Konfigūracinė funkcija – tai Sleiterio determinantų tiesinė kombinacija, kuri atitinka nagrinėjamą elektroninę sistemos būseną (kvantinių skaičių rinkinį); bet kuri išraiška su Sleiterio determinantais (pvz., CI skleidinys (56)) galioja ir užrašius ją per konfigūracines funkcijas. Be to, taikant metodą praktikoje dažniausiai apribojamas ir sužadintų (virtualiose orbitalėse esančių) elektronų skaičius. Jei įskaitomos tik vieno elektrono sužadavimo konfigūracijos, gaunamas CIS<sup>k</sup> metodas. Jis nepataiso varijavimo būdu gautos pagrindinės būsenos energijos [54,55], tačiau plačiai naudojamas sužadintų būsenų

j angl. *configuration state function*

k angl. *CI singles*

(sugerties) spektrams skaičiuoti. Pagrindinės būsenos energijos pataisa gaunama įskaitant ir dvielektronus sužadinius, t. y. naudojant CISD<sup>1</sup> metodą, kurio matematinė išraiška bei rezultatai mažoms molekulėms yra artimi MP3 [56]. CI skleidinys, gautas įskaitant visas galimas Sleiterio determinanto kombinacijas, vadinamas *pilnuoju* (angl. *full CI*).

Konfigūracinių funkcijų skaičiaus ribojimas praktiniais sumetimais lemia vieną CI metodo (ir jo patikslinimų) trūkumą: sistemos, sudarytos iš nesąveikaujančių (pvz., labai nutolusių) dalių, energija nėra gaunama lygi tų dalių energijų sumai. Pavyzdžiui, CISD metodo atveju daugelio monomerų sistemos koreliacijos energija didėja daug lėčiau nei monomerų skaičius:  $E_c^{\text{tot}} \approx \sqrt{N_{\text{mono}}} \cdot E_c^{\text{mono}}$ . Šį trūkumą iš dalies pašalina papildomo nario įskaitymas, žinomas kaip *Deividsono*<sup>27</sup> *pataisa* [57]:

$$E = E_{\text{CISD}} + E_{\text{D}}, \quad E_{\text{D}} = (1 - c_0^2)(E_{\text{CISD}} - E_{\text{HF}}), \quad (58)$$

čia  $c_0$  – nesužadintą (Hartrio ir Foko metodu gautą) sistemos būseną atitinkančio Sleiterio determinanto koeficientas CISD skleidinio eilutėje. Minėto trūkumo taip pat neturi pilnasis CI metodas, kvadratinis CI metodas (QCI<sup>m</sup>) [58] bei bendresnė susietų klasterių (CC<sup>n</sup>) teorija [59].

#### 2.4.4. *Daugiakonfigūraciniai metodai*

Iki šiol aptarti metodai buvo skirti patikslinti energiją sistemos, aprašomos vienu Sleiterio determinantu. Tačiau net tarp labai paprastų molekulių pasitaiko atvejų, kai molekulės banginei funkcijai aprašyti neužtenka vienos elektroninės konfigūracijos. Pavyzdžiui, metileno (CH<sub>2</sub>) ir analogiškų HAH pavidalo molekulių [60] pagrindinė singuletinė būsena, kai kampas  $\alpha_{\text{HAH}}$  (2.1 pav.) gerokai mažesnis už 180°, atitinka du valentinius elektronus HOMO orbitalėje  $a_1$ :

<sup>1</sup> angl. *CI singles-doubles*

<sup>27</sup> *Ernest R. Davidson*, liet. Deividsonas

<sup>m</sup> angl. *quadratic CI*

<sup>n</sup> angl. *coupled-cluster*



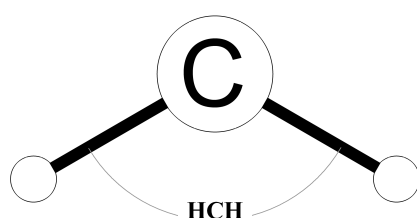
$$\Psi_0 = a_1(\alpha)a_1(\beta). \quad (59)$$

Tačiau didėjant kampui  $a_{\text{HCH}}$  kartu didėja ir kitos konfigūracijos, atitinkančios valentinius elektronus LUMO orbitalėje  $b_1$ , indėlis – kraštiniu  $180^\circ$  atveju

$$\Psi_0^{180} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1(\alpha)a_1(\beta) - b_1(\alpha)b_1(\beta)). \quad (60)$$

Akivaizdu, kad bendroji sistemos banginė funkcija pagrindinėje būsenoje bet kokiai kampo reikšmei yra tam tikra kraštinių atvejų kombinacija:

$$\Psi_0^{\text{MC}} = c_a a_1(\alpha)a_1(\beta) + c_b b_1(\alpha)b_1(\beta). \quad (61)$$



## 2.1 pav. Metileno molekulės schema

Mažoms ir gerai ištirtoms molekulėms būtinų konfigūracijų skaičių bei pavidalą įmanoma gauti iš cheminių samprotavimų arba ankstesnių tyrimų. Sudėtingesnių ar naujų sistemų banginė funkcija paprastai sudaroma iš visų konfigūracijų, kuriose gali atsidurti valentiniai elektronai, sužadinti į tam tikrą skaičių aukštesnės energijos orbitalių. Tokiu principu yra pagrįstas *daugiakonfigūracinis suderintinio lauko metodas* (MCSCF<sup>o</sup>) (išsami metodo apžvalga ir naudojimo istorija pateikta [61], o raktiniai principai bei sąvokos skelbti, pvz., [62–67]). Banginės funkcijos forma (ir sistemos energija) optimizuojama vienu metu varijuojant ir molekulinę orbitalių (bazinių funkcijų), ir iš jų sudarytų determinantų koeficientus:

$$\Psi_{\text{MC}} = \sum_{i=1}^D c_i^D D_i, \quad D_i \sim \sum_j c_j^\phi \phi_j. \quad (62)$$

<sup>o</sup> angl. *multi-configurational SCF*

Molekulinės orbitalės, iš kurių sudaryti determinantai, MCSCF atveju skirstomos į tris grupes: kamienines orbitales<sup>p</sup>, aktyviają erdvę ir „užšaldytas“ (virtualias) orbitales<sup>r</sup>. Kamieninės orbitalės visuose determinantuose yra užpildytos (turi po du elektronus), virtualios orbitalės paliekamos tuščios, o aktyviosios erdvės orbitalės gali būti tiek užpildytos, tiek tuščios – tokiu būdu atsižvelgiama į faktą, jog cheminiuose procesuose aktyviau dalyvauja tik nedidelis skaičius valentinių elektronų. Aktyviosios erdvės pavidalas dar gali būti įvairiais būdais tikslinamas – pagal tai skiriami keli MCSCF metodo variantai:

- *Visos aktyviosios erdvės* metodas (CAS-SCF<sup>s</sup>) [68,69] – sudaromi visi galimi determinantai, apimantys nurodytą aktyviają erdvę. Jei aktyviojoje erdvėje yra  $M$  orbitalių ir  $N = N_\alpha + N_\beta$  elektronų (žymima CAS(M,N)), Sletterio determinantų bei  $s$  sukinių konfigūracinių funkcijų kiekis nusakomas tokiomis formulėmis [70,71]:

$$n_{SD} = \binom{M}{N_\alpha} \binom{M}{N_\beta}, \quad n_{CSF} = \frac{2s+1}{M+1} \binom{M+1}{M-N/2-s} \binom{M+1}{N/2-s}; \quad (63)$$

čia  $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$  – binominiai koeficientai.

- *Apribotos aktyviosios erdvės* metodas (RAS-SCF<sup>t</sup>) [72] – aktyvioji erdvė skiriama į tris grupes; apatinėje grupėje ribojamas laisvų orbitalių kiekis, o viršutinėje grupėje – galimų elektronų skaičius. Jei vidurinė (neapribota) grupė praleidžiama, gaunamas RAS-SCF variantas, analogiškas apribo-tam CI skleidiniui (pvz., ne daugiau kaip du valentiniai elektronai virtualiose orbitalėse).

- ORMAS<sup>u</sup> [73] – aktyvioji erdvė skiriama į kelias grupes; kiekvienoje grupėje ribojamas galimų elektronų skaičius.

p angl. *core orbitals, frozen core*

r angl. *frozen virtual orbitals*

s angl. *complete active space SCF*

t angl. *restricted active space SCF*

u angl. *occupation restricted multiple active space*

### 2.4.5. Sužadintų būsenų daugiakonfigūraciniai metodai

Iš principo MCSCF metodu galima optimizuoti tiek pagrindinės, tiek sužadintų būsenų energijas bei banginės funkcijas. Tačiau nagrinėjant kiekvieną būseną atskirai, susiduriama su keliomis problemomis. Pirma, atskirai optimizuotų tos pačios simetrijos būsenų banginės funkcijos bendruoju atveju nėra ortogonalios. Antra, paeiliui optimizuojant panašios energijos būsenas, iteracinio proceso metu jos gali keistis vietomis. Trečia, šuolių tarp skirtingomis orbitalėmis aprašomų būsenų parametrų nustatymas yra sudėtingas. Siekiant išvengti šių problemų, sužadintoms būsenoms neretai naudojamas *būsenų vidurkinimas*<sup>v</sup> [74,75]. Bendra sprendinių (elektroninių būsenų) erdvė šiuo atveju padalijama į vidines (žemiausias, nagrinėjamas) ir išorines būsenas. Visos vidinės būsenos yra optimizuojamos kartu, varijuojant svertinę kiekvienos būsenos energijų sumą ( $\omega_R$  – svertiniai koeficientai):

$$\begin{aligned} E^{\text{SA}} &\equiv \sum_R \omega_R E_R = \sum_R \omega_R \langle \Psi_R | \hat{H} | \Psi_R \rangle = \\ &= \sum_R \omega_R \sum_{i,j} c_i^D c_j^D \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle. \end{aligned} \quad (64)$$

Tai reiškia, kad visos būsenos yra aprašomos tomis pačiomis molekulinėmis orbitalėmis, tik su skirtingais konfigūracijų koeficientais. Pagrindiniai būsenų vidurkinimo privalumai yra praktiniai: paprastesnė skaičiavimų forma, didesnis našumas bei stabilumas. Tačiau gauta banginės funkcijos forma visoms būsenoms yra mažiau tiksli negu atskirai optimizuotų būsenų funkcijos. Todėl norint gauti pakankamai tikslas banginės funkcijas, į pradinę daugiakonfigūracinio metodo aktyviąją erdvę tenka įtraukti daugiau orbitalių.

Daugiakonfigūraciniu metodu gautas determinantų (arba konfigūracinių funkcijų) kombinacijas įmanoma naudoti kaip pradines funkcijas *daugiafunkcinei konfigūracijų superpozicijai* (MRCI<sup>z</sup>). Šiuo metodu netiesiogiai įskaitomi aukštesnės eilės sužadinimai pagrindinei būsenai bei patikslinami dinaminės elektronų koreliacijos efektai sužadintoms būsenoms. Pavyzdžiui, MRCISD

<sup>v</sup> angl. *state-averaging*

<sup>z</sup> angl. *multi-reference CI*

metodas su RAS-SCF dviejų elektronų perkėlimo banginėmis funkcijomis faktiškai naudoja konfigūracines funkcijas, atitinkančias trijų ir keturių elektronų sužadinius. Skaitmeniškai efektyvus metodo variantas pateiktas [76]. Egzistuoja ir daugiakonfigūraciniai trikdžių teorijos (MRPT<sup>a\*</sup>) metodai; vieno iš jų aprašymas pateiktas pavyzdyje.

\* *Daugiakonfigūracinio metodo pavyzdys: GMC-QDPT*

Daugiakonfigūracinis apibendrintų kvaziišsigimusių būsenų trikdžių teorijos metodas (GMC-QDPT<sup>b\*</sup>) [77] yra pažangus metodas molekulių sistemų elektroninėms būsenoms nustatyti, kuris remiasi tiek konfigūracijų superpozicija, tiek trikdžių teorija. Šis metodas yra van Vleko<sup>28</sup> trikdžių teorijos (QDPT) [78] plėtinys daugiakonfigūracinėms būsenoms (MC) [79] su diagraminio skaičiavimo elementais [80], pritaikytas bet kokios formos (G, angl. *general*) banginėms funkcijoms. Metodas taikomas taip:

- Pradinė daugiakonfigūracinė banginė funkcija yra Sleiterio determinantų suma (62), gauta iš MCSCF skaičiavimų. Jei ieškoma kelių būsenų parametrų, visos būsenos sudarytos iš tų pačių molekulių orbitalių (t. y. naudojamas būsenų vidurkinimas). Jokios kitos prielaidos apie banginės funkcijos formą nedaromos.

- Naudojant pradines bangines funkcijas, užrašomas van Vleko trikdžių teorijos Hamiltono operatorius su antros eilės pataisomis:

$$H_{ab}^{(0-2)} = E_a^{\text{MC}} \delta_{ab} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \notin \text{MCS}} \frac{\langle a | \hat{V} | I \rangle \langle I | \hat{V} | b \rangle}{E_b^{(0)} - E_I^{(0)}} + \text{k. j.} \right\}; \quad (65)$$

čia  $|a\rangle \equiv \Psi_a^{\text{MC}}$  –  $a$  būsenos banginė funkcija,  $E_a^{(0)} \equiv \langle a | \hat{H}_0 | a \rangle$  ir  $E_a^{\text{MC}}$  –  $a$ -tosios būsenos nulinės eilės ir daugiakonfigūracinė energijos, o sumuojama per tarpines būsenas (determinantus)  $I$ , nepriklausančias pradinių būsenų (62) rinkiniui MCS.

a\* angl. *multi-reference perturbation theory*

b\* angl. *general multi-configurational quasi-degenerate perturbation theory*

28 *John van Vleck*, liet. van Vlekas

- Suma (65) formulėje gali būti išskaidyta į dvi dalines sumas, apimančias *vidinius* ir *išorinius* dėmenis. Vidinių dėmenų  $I$  būsenos yra visi galimi determinantai mažiausioje CAS erdvėje (minCAS), kurioje telpa pradinių būsenų rinkinys. Tarkime, MCSCF banginę funkciją sudaro 5 determinantai, kuriuose 2 elektronai keičia vietas 4 orbitalėse. Tada (naudojant (63) formulę) gaunama  $CAS(2,4)-5 = 16-5 = 11$  determinantų. Išorinių dėmenų  $I$  būsenos yra visi likę (minimaliai CAS erdvei nepriklausantys) determinantai.

- Vidiniai dėmenys nagrinėjami tiesiogiai skaičiuojant sužadinių matricinius elementus (t. y. atliekant konfigūracijų superpoziciją):

$$\begin{aligned} (H_{\text{vid}}^{(0-2)})_{ab} &= \\ &= \sum_{I \in \text{minCAS}} \sum_{A \in \text{MCS}} c_A^D \langle D_A | \hat{V} | I \rangle \cdot \sum_{B \in \text{MCS}} \langle I | \hat{V} | D_B \rangle c_B^D (E_b^{(0)} - E_B^{(0)}) + \text{k. j.} \end{aligned} \quad (66)$$

- Išoriniams dėmenims CI koeficientai atsiskiria:

$$(H_{\text{išor}}^{(0-2)})_{ab} = \sum_{A, B \in \text{MCS}} c_A^D c_B^D \sum_{I \notin \text{minCAS}} \frac{\langle D_A | \hat{V} | I \rangle \langle I | \hat{V} | D_B \rangle}{E_b^{(0)} - E_B^{(0)} + E_B^{(0)} - E_I^{(0)}} + \text{k. j.} \quad (67)$$

ir gauta suma per vieno determinanto funkcijas  $D$  gali būti išreikšta diagraminio skaičiavimo metodais, taikomais van Vleko trikdžių teorijoje [80]. Tokiu būdu naudojant trikdžių teoriją galima įskaityti daug didesnes molekulinę orbitalių erdves, nei leidžia konfigūracijų superpozicijos algoritmai, todėl šis metodas leidžia gauti eksperimentams artimas elektrono šuolių energijos reikšmes, naudojant santykinai nedidelę aktyviąją erdvę.

Naudojant metodą praktiškai, parenkami parametrai yra ieškomų sužadintų būsenų skaičius, MCSCF bei CI variantai ir sistemos molekulinę orbitalių erdvės padalijimas: skiriamos kamieninės orbitalės, užpildytos, aktyviosios bei laisvos orbitalės ir virtualios orbitalės. Aktyviosios orbitalės naudojamos MCSCF ir CI (vidinių dėmenų) žingsniuose, užpildytos ir laisvos orbitalės naudojamos skaičiuojant išorinius (trikdžių teorijos) dėmenis, o likusių orbitalių koeficientai optimizuojami pradinio MCSCF skaičiavimo metu ir po to nekeičiami.

## 2.5. Tankio funkcionalo teorija

### 2.5.1. Elektronų tankis

Bangine funkcija pagrįstas formalizmas yra populiariausias, tačiau ne vienintelis galimas būdas aprašyti mikroskopinių dalelių sistemą. Pavyzdžiui, 2.1.1 skyrelyje minėtas tikimybės tankis ((5) formulė) gali būti tiesiogiai interpretuojamas kaip fizikinis dydis, apibūdinantis molekulės elektroninę posistemę – elektrinio *krūvio tankis* [81]:

$$\int_V e |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} = Q, \quad (68)$$

čia  $Q$  – krūvis, sutelktas tūryje  $V$ . Kadangi elektrono krūvis atominėje vienetų sistemoje prilyginamas vienetui, (68) formulė nusako elektronų skaičių:

$$\int \rho_e(\vec{r}) d\vec{r} = N_e. \quad (69)$$

Sistemos aprašymas krūvio tankiu turi du pranašumus. Pirma, realios molekulės krūvio tankis gali būti išmatuotas elektronų difrakcijos ar Rentgeno<sup>29</sup> difrakcijos metodais. Antra, bet kokios sistemos krūvio tankis yra trijų parametrų (erdvinių koordinačių) funkcija ( $N$  elektronų sistemos banginė funkcija aprašoma  $4N$  parametrų, iš jų keli yra tiesiškai priklausomi), todėl tinkamai parinkto skaitinio modelio sudėtingumas turėtų būti gerokai mažesnis. Egzistuoja keli tankiu pagrįsto formalizmo variantai (pavyzdžiui, atomų molekulėse kvantinė teorija [82,83] bei spektrinė tankio funkcionalo teorija [84]; nederėtų pamiršti ir tankio matricos [85,86] iš kvantinės statistikos), bet molekulių skaičiavimams dažniausiai naudojama tankio funkcionalo teorija.

---

<sup>29</sup> *Wilhelm Röntgen*, liet. Rentgenas

### 2.5.2. Tankio funkcionalas

**Tankio funkcionalo** teorija (DFT<sup>c\*</sup>) yra pagrįsta dviem Hoenbergo<sup>30</sup> ir Kono<sup>31</sup> suformuluotomis teoremomis [87]. Pirmoji (egzistavimo) teorema teigia, jog bet kokia pagrindinėje būsenoje esančios dalelių sistemos savybė (pvz., energija arba banginė funkcija) yra pagrindinės būsenos elektronų tankio funkcionalas (vienareikšmė prieklausa):

$$\begin{aligned} E_0 &= E_v[\rho_0(\vec{r})], \\ v(\vec{r}_i) &= \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \text{išorinis potencialas.} \end{aligned} \quad (70)$$

Antroji (variacinė) teorema nustato elektroninės posistemės energijos funkcionalo formą (plg. (9) ir (21) formules):

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\vec{r})] &= \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \\ &= \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ze} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \\ &= \bar{T}_e[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \bar{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (71)$$

ir teigia, kad šis funkcionalas turi minimumą, kai krūvio tankis lygus pagrindinės būsenos krūvio tankiui:

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\vec{r})] &\geq E_0, \text{ čia} \\ \int \rho_e(\vec{r}) d\vec{r} &= N_e \text{ (69) ir } \rho(\vec{r}) \geq 0 \text{ visiems } \vec{r}. \end{aligned} \quad (72)$$

Tada pagrindinės būsenos energijos reikšmę ir tikslų elektronų tankio pasiskirstymą (o iš jo – visus kitus sistemos parametrus) galima gauti jau žinomais matematiniais metodais, aprašytais 2.2.2 ir 2.2.4 skyreliuose.

### 2.5.3. Kono ir Šemo lygtys

Praktiškai taikant tankio funkcionalo teoriją, susiduriama su problema – energijos funkcionalo  $E_v$  forma nėra žinoma. Šią problemą galima apeiti, perrašant energijos funkcionalą kaip žinomos ir nežinomos formos narių sumą. Jei

c\* angl. *density functional theory*

30 *Pierre Hohenberg*, liet. Hoenbergas

31 *Walter Kohn*, liet. Konas

nežinomos formos narys duoda santykinai mažą indėlį, energijos paklaida, gaunama aproksimuojant šį narį, neturėtų būti didelė. Palyginus pirminių principų bei tankio funkcionalo formalizmą, galima pastebėti, jog žinomos formos funkcionalo narius įmanoma išreikšti nesąveikaujančių elektronų sistemos lygtimis ir tolesniam sprendimui pritaikyti Hartrio ir Foko metodo matematinį aparatą. Tokiu principu gaunamos **Kono ir Šemo**<sup>32</sup> lygtys [88].

Energijos funkcionalas ((71) išraiška) išskaidomas šitaip:

$$E_0 = \bar{T}_{\text{KS}}[\rho_0] + \bar{T}_{\Delta}[\rho_0] + \bar{V}_{ze}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] + \bar{V}_{\Delta}[\rho_0], \quad (73)$$

čia  $\bar{T}_{\text{KS}}$  – nesąveikaujančių elektronų sistemos, kurios krūvio tankis identiškas tikrosios sistemos tankiui, kinetinė energija:

$$\bar{T}_{\text{KS}}[\rho_0] = \int \Psi_{\text{KS}}^* \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r,i}^2 \right) \Psi_{\text{KS}} d\vec{r} d\xi, \quad (74)$$

$\bar{V}_{ze}$  – sąveikos su išoriniu (branduolių) potencialu energija:

$$\bar{V}_{ze}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_A Z_A \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} d\vec{r}_1, \quad (75)$$

$\bar{V}_{ee}$  – elektrostatinės stūmos energija:

$$\bar{V}_{ee}[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (76)$$

o likę nežinomos formos nariai kartu vadinami *pakaitine-koreliacijos energija*<sup>d\*</sup>:

$$\bar{T}_{\Delta}[\rho_0] + \bar{V}_{\Delta}[\rho_0] \equiv E_{\text{XC}}[\rho_0]. \quad (77)$$

Nesąveikaujančių elektronų sistemos banginė funkcija  $\Psi_{\text{KS}}$  gali būti tiksliai išreikšta kaip tam tikrų erdvinių funkcijų  $\psi_i^{\text{KS}}$  Sleiterio determinantas (19). Be to, šių funkcijų kvadratų suma pagal apibrėžimą lygi pradiniam krūvio pasiskirstymui:

$$\rho_0 = \rho_{\text{KS}} \equiv \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}_1)|^2. \quad (78)$$

<sup>32</sup> Lu Sham, liet. Šemas

d\* angl. *exchange-correlation energy*



Įstačius (78) išraišką į energijos funkcionalo (73) narių išraiškas ir ją minimizuojant (2.2.5 sk.) gaunamos lygtys, analogiškos Hartrio ir Foko lygtims (42):

$$\hat{H}^{\text{KS}} \psi^{\text{KS}} = \epsilon^{\text{KS}} \psi^{\text{KS}},$$

$$\hat{H}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_{r,1}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{\text{XC}}(\vec{r}_1), \quad (79)$$

čia  $v_{\text{XC}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$  – pakaitinis-koreliacinis potencialas.

Pagrindiniai skirtumai tarp Kono ir Šemo bei Hartrio ir Foko lygčių:

- Kono ir Šemo lygtys yra formaliai tikslios (kiek galioja Borno ir Openhaimerio artinys): žinant energijos  $E_{\text{XC}}$  bei jos išvestinės  $v_{\text{XC}}$  formą ir naudojant ribinę funkcijų bazę, iteraciniu būdu būtų gaunamas tikrasis krūvio tankis  $\rho_0$ .

- Kita vertus, erdvinės funkcijos  $\psi_i^{\text{KS}}$  bei energijos koeficientai  $\epsilon^{\text{KS}}$  neturi formalus tiesioginio ryšio su atominėmis orbitalėmis ar jų kombinacijomis. Nepaisant to, dėl sprendžiamų panašių lygčių funkcijos  $\psi_i^{\text{KS}}$  paprastai būna panašios į atitinkamas Hartrio ir Foko molekulinės orbitales ir gali būti naudojamos kokybiniam molekulinės sistemos aprašymui [89,90].

#### 2.5.4. Koreliacinės energijos funkcionalai

Kaip jau minėta, pakaitinės-koreliacinės energijos funkcionalo  $E_{\text{XC}}$  forma nėra žinoma. Todėl apytikrių funkcionalų tikslumas gali būti patikrintas tik lyginant skaičiavimų rezultatus su eksperimentais arba kitų teorinių modelių rezultatais. Apytikriai funkcionalai dažniausiai konstruojami trimis būdais.

- Pakaitinės ir koreliacinės energijos nariai aproksimuojami tam tikromis analizinėmis išraiškomis, tenkinančiomis stebimas fizikines sistemos savybes. Dar Hoenbergas ir Konas parodė, kad lėtai kintančios tankio funkcijos (pvz., vienalyčių dujų) atveju koreliacinė energija gana tiksliai aprašoma tokia forma:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r},$$

$$v_{\text{XC}}^{\text{LDA}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}}{\delta \rho} = \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{\text{XC}}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho}. \quad (80)$$

Naudojant *lokalų tankio artinį* (LDA<sup>e\*</sup>), energija  $\varepsilon_{\text{XC}}$  išskaidoma į pakaitinę ir koreliacinę komponentes:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{XC}} &= \varepsilon_x + \varepsilon_c, \\ \varepsilon_x(\rho) &= -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3}, \quad \varepsilon_c(\rho) = \varepsilon_c^{\text{vWN}}(\rho), \end{aligned} \quad (81)$$

čia  $\varepsilon_c^{\text{vWN}}$  – tam tikra analizinė funkcija [91]. Kadangi molekulinė sistemų elektronų tankis gali smarkiai skirtis skirtingose molekulės dalyse, vienalyčių dujų artinys paprastai nėra pakankamas. Dažniau naudojamas *apibendrintų gradientų artinys*<sup>f\*</sup> atsižvelgia ir į krūvio tankio kitimą:

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (82)$$

Konkrečią funkcijos  $f$  išraišką stengiamasi rasti apribojimų tenkinimo<sup>g\*</sup> metodais [92].

- Pakaitinės energijos narys  $E_x$  gali būti užrašytas naudojant iš Hartrio ir Foko metodo žinomą pakaitinį integralą  $K$  ((22), paskutinė eilutė):

$$E_x^{\text{HF}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij}, \quad K_{ij} = f(\psi^{\text{KS}}). \quad (83)$$

- Kombinuojant turimas analizes išraiškas ir įvedant empirinius parametrus, gaunami *hibridiniai* funkcionalai [93]. Empiriniai parametrai kelia sunkumų bandant paaiškinti gaunamą funkcionalo formą ir nuosekliai mažinti skaičiavimų paklaidas, tačiau hibridiniai funkcionalai geriausiai aprašo realias sistemas, todėl praktikoje naudojami dažniausiai.

e\* angl. *local density approximation*

f\* angl. *generalized gradient approximation*

g\* angl. *constraint satisfaction*

\* *Koreliacinės energijos funkcionalo pavyzdys: B3LYP*

Pastaruosius dvidešimt metų populiariausias molekulių skaičiavimams naudojamas funkcionalas yra hibridinis B3LYP<sup>h\*</sup> [94]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP}, \quad (84)$$

čia  $E_x^{LSDA}$  yra lokalaus tankio artinio funkcionalo pakaitinė komponentė:

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho_\alpha)^{4/3} + (\rho_\beta)^{4/3}] d\vec{r}, \quad (85)$$

$E_x^{HF}$  aprašomas (83) formule,  $E_x^{B88}$  yra pakaitinis Bekės<sup>33</sup> funkcionalas

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho_\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \operatorname{arsinh} \chi_\sigma} d\vec{r}, \quad (86)$$

$$\chi_\sigma \equiv \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}},$$

$E_c^{VWN}$  yra lokalaus tankio funkcionalo koreliacinė komponentė, o  $E_c^{LYP}$  – koreliacinis Li-Jango-Paro<sup>34,35,36</sup> funkcionalas [95]. Koeficientai  $a_0 = 0,2$ ,  $a_x = 0,72$  ir  $a_c = 0,81$  parinkti pagal eksperimentų duomenis, o  $b = 0,0042$  – pagal Hartrio ir Foko metodu gautas pakaitinės energijos reikšmės.

### 2.5.5. *Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija*

*Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija* (TD-DFT<sup>i\*</sup>) performuluoja laikinę Šriodingerio lygtį (1) ir pritaiko tankio funkcionalo principą šiai lygčiai spręsti. Ši teorija apima plačią nuo laiko priklausančių sistemų tyrimų sritį ir yra vystoma daugeliu krypčių [96]. Molekulių teorijoje dažniausiai apsiribojama tiesinio atsako TD-DFT taikymu molekulės sužadinių energijoms bei intensyvumams (osciliatorių stipriams) nustatyti.

h\* angl. *Becke three-parameter (functional with) Lee-Yang-Parr (correlation)*

33 *Axel D. Becke*, liet. Bekė

34 *Chengteh Lee*, liet. Li

35 *Weitao Yang*, liet. Jangas

36 *Robert G. Parr*, liet. Paras

i\* angl. *time-dependent density functional theory*

TD-DFT yra pagrįsta Rungės<sup>37</sup> ir Groso<sup>38</sup> teorema [97], analogiška dviem tankio funkcionalo teoremoms. Ji teigia, kad nuo laiko priklausantis elektronų tankis (plg. (69))

$$\int \rho_e(\vec{r}, t) d\vec{r} = N \quad (87)$$

vienareikšmiškai nusako atitinkamą išorinį potencialą (plg. (70))

$$\hat{V}_{ze} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i, t), \quad (88)$$

o per jį – banginę funkciją ir visas kitas sistemos savybes:

$$V = V[\rho_e(\vec{r}, t) \cdot \Psi_0(\vec{r})]. \quad (89)$$

Nesąveikaujančių elektronų sistemai, kurios tankis (plg. (78))

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_{\text{KS}}(\vec{r}, t) \equiv \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}, t)|, \quad (90)$$

užrašomos nestacionarios Kono ir Šemo lygtys (plg. (79)):

$$i \frac{\partial \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}, \quad (91)$$

$$\hat{H}^{\text{KS}} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r,1}^2 + \hat{V}_{ze} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2, t)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{\text{XC}}(\vec{r}_1, t) \right].$$

Koreliacinio potencialo forma yra daug sudėtingesnė negu stacionariu atveju; jos nustatymas prilygtų visų Kulono sąveika susietų sistemų nestacionaraus uždavinio sprendimui.

Nestacionariosios Kono ir Šemo lygtys gali būti sprendžiamos tiesiogiai. Tačiau realių sistemų sužadintų elektroninių būsenų nustatymui paprastai pakanka nagrinėti sistemos, veikiamos silpnu išoriniu lauku, *tiesinį atsaką*. Tada koreliacinis potencialas gali būti aprašomas taip:

$$v_{\text{XC}}[\rho_g + \delta\rho] = v_{\text{XC}}[\rho_g(\vec{r})] + \int f_{\text{XC}}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \delta\rho(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt', \quad (92)$$

čia  $f_{\text{XC}}$  – pakaitinis-koreliacinis branduolys<sup>y\*</sup>:

$$f_{\text{XC}}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = f_{\text{XC}}[\rho_g(\vec{r})] = \left. \frac{\delta v_{\text{XC}}(\vec{r}, t)}{\delta \rho(\vec{r}', t')} \right|_{\rho=\rho_g}. \quad (93)$$

<sup>37</sup> Erich Runge, liet. Rungė

<sup>38</sup> Eberhard Gross, liet. Grosas

y\* angl. *exchange-correlation kernel*

Atmetus atminties efektus, gaunama paprastesnė  $f_{XC}$  forma:

$$f_{XC}^{ALDA}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') = \frac{\delta v_{XC}[\rho_g(\vec{r})]}{\delta \rho_g(\vec{r}')} \delta(t-t'). \quad (94)$$

Apibrėžus trikdamos sistemos atsako funkciją:

$$\delta \rho(\vec{r}, t) = \int \chi(r, r', t-t') \delta v(\vec{r}', t') d\vec{r}' dt' \quad (95)$$

ir sulyginus gautą trikdį su nesąveikaujančių elektronų sistemos trikdžiu, gaunama lygtis atsako funkcijai (čia pateikta dažnių srityje):

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \\ &+ \int \chi_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \left( \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + f_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \right) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (96)$$

čia  $\chi_{KS}$  priklauso tik nuo stacionariųjų Kono ir Šemo lygčių sprendinių. Atsako funkcijos poliai atitinka elektroninių sužadinių dažnius (energijas). Vieno poliaus ir nesąveikaujančios sistemos atveju gaunama tokia išraiška:

$$\chi_{KS}^{(1)}(\omega) = \frac{A_{ab}}{\omega - \omega_{ab} + i\epsilon}, \quad (97)$$

čia  $\omega_{ab}$  – šuolio tarp  $a$  ir  $b$  būsenų dažnis, o  $A_{ab}$  – šuolio intensyvumas. Adiabatiniam koreliaciniam branduoliui  $f_{XC}^{ALDA}$  polių paieška gali būti pakeista tikrinių verčių uždaviniu [98]:

$$\begin{aligned} \sum_q R_{pq} F_q &= \Omega_p^2 F_p, \\ R_{pq} &= \omega_p^4 \delta_{pq} + 4\sqrt{\omega_p \omega_q} K_{pq}, \\ K_{pq} &= \int \xi_p^*(\vec{r}) f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') \xi_q(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (98)$$

Čia

$$\begin{aligned} f_{HXC}(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + f_{XC}^{ALDA}(\vec{r}, \vec{r}'), \\ \omega_p &= \varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS}, \quad \xi_p(\vec{r}) = \psi_i^{*KS}(\vec{r}) \psi_a^{KS}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (99)$$

o indeksai  $i, a$  žymi atitinkamai užimtų ir laisvų Kono ir Šemo orbitalių numerius. Skaitiniai sprendimo algoritmai leidžia ieškoti ne visų, o tik mažiausių energijų [99,100].

## 2.6. Aplinkos modeliavimas

Ankstesniuose skyreliuose aprašyti metodai traktuoja (elektroninę) molekulinę sistemą kaip atskirą, su aplinka nesąveikaujantį darinį. Toks supaprastinimas yra korektiškas nagrinėjant molekulės savybes vakuume arba praretintose dujose (pvz., eksperimento metu išgarinant medžiagą). Kitais atvejais tyrėjus dominanti sistema yra tam tikroje terpėje, pavyzdžiui, tirpale, baltymo aplinkoje arba kaip didesnio molekulinio komplekso dalis. Tuomet sąveika su aplinkinėmis molekulėmis gali būti įskaitoma sudarant bendrą sistemos ir aplinkos modelį. Molekulių teorijoje dažniausiai naudojami kontinuumo ir struktūriniai aplinkos modeliai.

### 2.6.1. *Kontinuumo aplinkos modeliai*

Tirpiklyje esanti tirpinio molekulė veikia aplinkines molekules keliais būdais: molekulės dipolinis momentas gali orientuoti tirpiklio molekules (jei jos turi savąjį dipolinį momentą) bei sukelti jose krūvio persiskirstymą (t. y. indukuoti arba pakeisti esamą dipolinį momentą). Paveiktos tirpiklio molekulės sukuria elektrinį lauką ištirpintos molekulės aplinkoje (reakcijos lauką), kuris pakeičia molekulės elektronų jaučiamą išorinį potencialą ir iš čia – visas kitas molekulės savybes. Naudojant kontinuumo modelį, tirpiklio molekulės pakeičiamos begaline dielektrine terpe (aprašoma dielektrine skvarba  $\epsilon_r$ ) su tam tikros formos kiauryme, kurios viduje yra tiriamoji molekulė. Molekulės sąveika su terpe modeliuojama pridendant papildomą potencialą  $\hat{V}_{\text{solv}}$  prie elektroninės posistemės Hamiltono operatoriaus  $\hat{H}_e$  (pvz., (10)). Kaip ir anksčiau, fizikiniai sistemos parametrai (pvz., elektronų tankio pasiskirstymas) dažniausiai tikslinami iteraciniu būdu, kol dielektriko kuriamas reakcijos laukas nusistovi. Pagal analogiją su Hartrio metodu (2.1.3 sk.), tokie modeliai vadinami *suderintinio reakcijos lauko* (SCRFF<sup>j\*</sup>) modeliais.

<sup>j\*</sup> angl. *self-consistent reaction field*

Paprasčiausias kontinuumo modelis yra kvantinis Onzagerio<sup>39</sup> modelis [101–103]. Čia molekulė aproksimuojama kaip  $a$  spindulio sferinės kiaurymės centre esantis elektrinis dipolis  $\vec{\mu}$ . Tokio dipolio reakcijos laukas

$$\vec{E}_R = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{a^3(2\varepsilon_r + 1)} \vec{\mu}, \quad (100)$$

o sąveikos su dielektrine terpe operatorius

$$\hat{V}_{\text{solv}} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}_R; \quad \hat{\vec{\mu}} = -\sum_i \vec{r}_i + \sum_A Z_A \vec{R}_A. \quad (101)$$

Pavyzdžiui, Hartrio ir Foko metodo atveju gaunamos tokios lygtys:

$$\begin{aligned} (\hat{F}^{(1)} + \vec{r}_1 \cdot \vec{E}_R) \psi_i^{(1)} &= \varepsilon_i \psi_i^{(1)}, \\ \rho_{\text{opt}}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \quad (\text{plg. (78)}), \text{ ir} \\ \vec{\mu}_{\text{opt}} &= -\int \vec{r} \rho_{\text{opt}}(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_A Z_A \vec{R}_A. \end{aligned} \quad (102)$$

Naudojant optimizuotas elektrinio dipolio reikšmes  $\vec{\mu}_{\text{opt}}$ , gaunami patikslinti reakcijos lauko parametrai, ir procesas kartojamas. Tokiu būdu gaunamos sąveikaujančios sistemos elektronų banginės funkcijos bei energija, prie kurios dar pridedama tirpiklio poliarizacijos energija:

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \int \Psi_{\text{opt}}^* \hat{V}_{\text{solv}} \Psi_{\text{opt}} d\vec{r} d\xi, \quad (103)$$

čia  $\Psi_{\text{opt}}$  – optimizuota elektroninės posistemės banginė funkcija.

Onzagerio modelis gali būti patobulintas dviem būdais: pakeičiant dielektriko kiaurymės formą, kad ji geriau atitiktų ištirpintos molekulės formą, ir tiksliau aprašant molekulės kuriamą elektrinį lauką. Tiksli molekulinė kiaurymė sudaroma iš sferų, centruotų ant molekulės atomų branduolių. Pirmiausia tam buvo panaudoti atomų van der Valso<sup>40</sup> spinduliai [104]; šiandien sferų spinduliai dažniausiai gaunami iš molekulių mechanikos lauko parametrų (pvz., UFF<sup>k\*</sup> [105]) arba optimizuojant atskirus atomus neempiriais metodais (pvz., UAHF<sup>l\*</sup> [106]).

<sup>39</sup> *Lars Onsager*, liet. Onzageris

<sup>40</sup> *Johannes van der Waals*, liet. van der Valsas

k\* angl. *united force field*

l\* angl. *united atom Hartree-Fock*

Molekulės ir tirpiklio sąveikos energiją įmanoma aprašyti dipolinio momento vietoje naudojant multipolių skleidinį arba pakeičiant dielektriko potencialą efektyviu kiauřymės paviršiaus krūviu (ASC<sup>m\*</sup>). Skaičiavimų metu tolydi paviršiaus krūvio funkcija pakeičiama taškinių krūvių  $Q_k$  visuma, kurios generuojamas potencialas

$$\phi_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_k \frac{Q_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|}; \quad Q_k = \frac{\epsilon_r - 1}{4\pi\epsilon_r} S_k \nabla \phi_{\leftarrow}(\vec{r}_k) \cdot \vec{n}_k, \quad (104)$$

čia  $S_k$  yra paviršiaus elemento plotas,  $\vec{n}_k$  – vienetinis vektorius, statmenas paviršiaus elementui ir nukreiptas į išorę, o  $\nabla \phi_{\leftarrow}$  – suminio elektrinio potencialo gradientas iš vidinės paviršiaus pusės:

$$\phi_{\leftarrow} = \phi_{\sigma, \leftarrow} + \phi_{M, \leftarrow}. \quad (105)$$

Tada sąveikos operatorius atrodo taip:

$$\hat{V}_{\text{solv}} = - \sum_i \phi_{\sigma}(\vec{r}_i) + \sum_A Z_A \phi_{\sigma}(\vec{R}_A). \quad (106)$$

Tirpiklio modeliai, naudojantys abu aukščiau paminėtus patobulinimus, yra žinomi kaip *poliarizuojamo kontinuumo* modeliai (PCM<sup>n\*</sup>). Efektyvus pradinio PCM metodo [104] algoritmas, D-PCM<sup>o\*</sup>, pateiktas [107]. Apibendrintas metodo variantas, IEF-PCM<sup>p\*</sup> [108], leidžia taikyti metodą anizotropiniams tirpikliams bei joniniams tirpalams. PCM algoritmai tinka ir priešingo tipo – *laidininko kontinuumo*, COSMO<sup>r\*</sup> – modeliavimui. Šiuo atveju taškiniai krūviai gaunami iš tirpinio molekulės potencialo ir pritaikomi medžiagoms su baigtine dielektrine skvarba pagal apytikslę formulę:

$$Q_k = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 0,5} Q_k^C; \quad (107)$$

parametras 0,5 plaukia iš teorinių samprotavimų [109]. Toks modelis leidžia sparčiau skaičiuoti taškinius krūvius. Efektyvus laidininko metodo algoritmas, C-PCM<sup>s\*</sup>, pateiktas [110].

m\* angl. *apparent surface charge*

n\* angl. *polarizable continuum model*

o\* angl. *dielectric-like PCM*

p\* angl. *integral equation formalism PCM*

r\* angl. *conductor-like screening model*

s\* angl. *conductor-like PCM*



## 2.6.2. *Struktūriniai aplinkos modeliai*

Kontinuumo modeliai geriausiai tinka tada, kai aplinkos molekulių sąveika su nagrinėjama molekule apsiriboja elektrostatiniais efektais [111]. Kai tirpiklio ir tirpinio sąveika yra lokalizuota (smarkiau veikiama viena tiriamosios molekulės dalis, pvz., protono pernašos atveju) arba tirpiklio ir tirpinio molekulės yra palyginamo dydžio, reikia atsižvelgti į tirpiklio molekulių struktūrą, o geriausiu atveju – ir į kvantinius mikroskopinių dalelių sąveikos efektus. Tiksliausias būdas yra sujungti tirpinio bei tirpiklio molekules į bendrą molekulinę sistemą ir nagrinėti ją jau aprašytais principais, tačiau šis būdas dažnai būna neįmanomas dėl bendros sistemos dydžio ir skaičiavimo resursų ribotumo. Tokiu atveju galimi trys supaprastinimai. Pirma, tirpiklio ar baltymo molekulių skaičius gali būti apribotas, paliekant tik svarbiausius aplinkos elementus (pvz., pirmąjį tirpiklio molekulių sluoksnį arba jungiamąją aminorūgštį). Antra, tirpiklio molekulės gali būti aprašytos molekulių mechanikos metodais, generuojant išorinį potencialą iš mechaninio judėjimo parametrų. Trečias, lanksčiausias, būdas yra nagrinėti tiriamąją sistemą ir aplinkos molekulės skirtingo tikslumo metodais. Toks algoritmas pirmąsyk pasiūlytas didelių molekulių energijai nustatyti [112]; šiuolaikiniai algoritmo variantai naudojami energijos bei geometrinių parametrų paieškai ir dažniausiai žymimi ONIOM<sup>t\*</sup> pagal vieną iš variantų [113,114]. Pavyzdžiui, molekulės tirpale energija  $E_S$  didelio tikslumo (sudėtingu) metodu  $H$  formaliai gali būti užrašyta kaip mažesnio tikslumo (paprastu) metodu  $L$  gauta molekulės energija vakuume  $E_M$  su priedais, apibūdinančiais energijos pokytį dėl metodo patikslinimo ir dėl sistemos papildymo:

$$\begin{aligned} E_S^H &= E_M^L + \Delta E_{M \rightarrow S} + \Delta E^{L \rightarrow H} = \\ &= E_M^L + E_S^L - E_M^L + E_M^H - E_M^L; \\ E_{\text{ONIOM}} &= E_S^L + E_M^H - E_M^L. \end{aligned} \tag{108}$$

<sup>t\*</sup> angl. *our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*

Skirtingais metodais aprašomos sistemos dalys (šiuo atveju molekulė M ir jos aplinka S – M) vadinamos sluoksniais. Dažniausiai naudojamas dviejų sluoksnių ONIOM modelis, tačiau sudėtingesnėms sistemoms galima išskirti tris ir daugiau sluoksnių. Pirmasis (didžiausio tikslumo) sluoksnis paprastai nagrinėjamas elektronų koreliaciją įskaitančiais neempiriais arba tankio funkcionalo metodais. Išoriniams sluoksniams galima naudoti paprastesnius neempirius (Hartrio ir Foko), pusempirius arba molekulių mechanikos metodus.

## 2.7. Sunkiųjų atomų efektai

Nagrinėjant lengvųjų elementų molekules, reliatyvistiniai efektai dažniausiai neįskaitomi (t. y. sprendžiama Šriodingerio, o ne reliatyvistinė Dirako<sup>41</sup> lygtis), nes dėl jų atsirandančios pataisos nėra ženklios. Tačiau didėjant elementų atominei masei, kartu didėja ir jiems priklausančių elektronų (ypač vidinių) judėjimo greitis. Pavyzdžiui, pagal Boro<sup>42</sup> modelį [115] elektrono greitis atominiais vienetais 1s orbitalėje yra lygus atominiam skaičiui Z [116], tad sunkiesiems atomams šio elektrono greitis tampa artimas šviesos greičiui  $c$ . Nuodugnesnis tyrimas [117] nustatė, jog elektronų koreliacijos energijos reliatyvistinės pataisos yra proporcingos santykiui  $Z^2/c^2$ . Todėl molekulėms su sunkiaisiais atomais tirti pasitelkiami papildomi metodai.

Pirma, tiesioginis sunkiųjų atomų vidinių sluoksnių elektronų aprašymas Gauso tipo orbitalėmis yra skaitmeniškai neefektyvus (dėl sudėtingos banginės funkcijos formos) ir nelabai reikalingas, nes chemines ar optines molekulės savybes daugiausia lemia valentinių sluoksnių elektronai. Todėl branduoliui artimų elektronų banginės funkcijos gali būti pakeičiamos apytikriai *pseudopotencialu* [118,119], kuris kartu su branduolio potencialu veikia išorinių sluoksnių (valentinius) elektronus. Pavyzdžiui, Foko lygtį (43) sistemai iš  $M$  valentinių ir  $N - M$  vidinių sluoksnių elektronų galima perrašyti:

---

41 *Paul Dirac*, liet. Dirakas

42 *Niels Bohr*, liet. Boras

$$\begin{aligned}\varepsilon_i \psi_i &= \left[ \hat{H}_c + \sum_{j=1}^M (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) + \sum_{j=M+1}^N (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \psi_i = \\ &= \left[ \hat{H}_c + \hat{V}_{\text{val}} + \hat{V}_{\text{vid}} \right] \psi_i.\end{aligned}\quad (109)$$

Molekulinių orbitalių  $\psi_i$  pagrindu konstruojamos *pseudoorbitalės*  $\chi_i$ , kurios arti branduolio kinta lėtai ir neturi mazgų, o toliau nuo branduolio sutampa su „tiksliais“ (pavyzdžiui, reliatyvistinių skaičiavimų) orbitalėmis  $\psi_i$ . Po to Kulono-pakaitinis potencialas  $\hat{V}_{\text{val}}$  perrašomas naujosioms orbitalėms, o vidinių sluoksnių potencialo vietoje užrašomas efektinis potencialas:

$$\varepsilon_i \chi_i = \left[ \hat{H}_c + \hat{V}'_{\text{val}} + \hat{U}^{\text{ECP}} \right] \chi_i. \quad (110)$$

Potencialo forma, reikalinga norint gauti tikrines vertes  $\varepsilon_i$ , randama išsprendus (110) lygtį  $\hat{U}^{\text{ECP}}$  atžvilgiu. Šie potencialai inkorporuojami į specialius bazinių funkcijų rinkinius, kaip Lan12DZ [120–122] ir Štutgarto ECP [123].

Antra, sunkiuosiuose atomuose stebima stipresnė sukinio-orbitos, t. y. elektronų orbitinio judesio kiekio momento  $L$  ir sukininio momento  $S$ , sąveika (SOC<sup>u\*</sup>) [124] susiaurina arba netgi panaikina [125] ribas tarp skirtingo multipletiško būsenų. Molekulėse su tokiais atomais tampa leistini šuoliai tarp singuletinių ( $S$ ;  $S = 0$ ) ir tripletinių ( $T$ ;  $S = 1$ ) elektroninių būsenų, t. y. interkombinacinė konversija (tarp sužadintų būsenų) bei fosforescencija (iš tripletinės sužadintos būsenos į singuletinę pagrindinę būseną). Šio efekto stiprumą charakterizuojantis šuolio dipolinis momentas (žr. 3.3 sk.) gali būti išreikštas naudojant elektroninio *sukinio-orbitos operatoriaus*  $\hat{H}_{\text{SO}}$  [126–128] matricinius elementus. Pavyzdžiui,  $T_1$ – $S_0$  šuolio dipolinio momento projekcija

$$M_{\alpha}^k = \sum_{n=0} \frac{\langle S_0 | \hat{u}_{\alpha} | S_n \rangle \langle S_n | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1^k \rangle}{E(S_n) - E(T_1)} + \sum_{n=1} \frac{\langle S_0 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_n \rangle \langle T_n | \hat{u}_{\alpha} | T_1^k \rangle}{E(T_n) - E(S_0)}, \quad (111)$$

čia  $k$  yra  $T_1$  būsenos sukinio kvantinio skaičiaus  $m_s$  komponentė ( $m_s = -1, 0, 1$ ), o  $E$  – atitinkamų būsenų energijos. Matricinių elementų tarp skirtingo multipletiško būsenų algoritmas pateiktas [129–131], o daugiakonfigūracinė metodo versija – [132].

<sup>u\*</sup> angl. *spin-orbit coupling*

### 3. Potencinės energijos paviršiai

#### 3.1. Jablonskio diagramos. Energijos paviršiai

Energijos virsmus tarp elektroninių molekūlės būsenų chemijoje bei cheminėje fizikoje įprasta atvaizduoti *Jablonskio*<sup>43</sup> *diagramomis* [133,134]. Originali Jablonskio diagrama pateikta 3.1a pav. Bėgant laikui, analogiškos diagramos naudojimo sritis išsiplėtė, o jos vaizdavimas tapo mažiau apibrėžtas, priklausantis nuo vaizduojamo reiškinių ypatybių [135–137]. Tipiška diagrama, iliustruojanti virsmus fotoaktyvioje molekuleje, pavaizduota 3.1b pav. Būsenų energijų ( $y$  ašis) stulpeliai atitinka įvairias molekūlės konformacijas ( $x$  ašis).

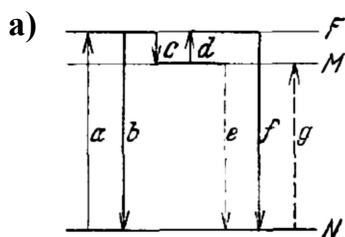
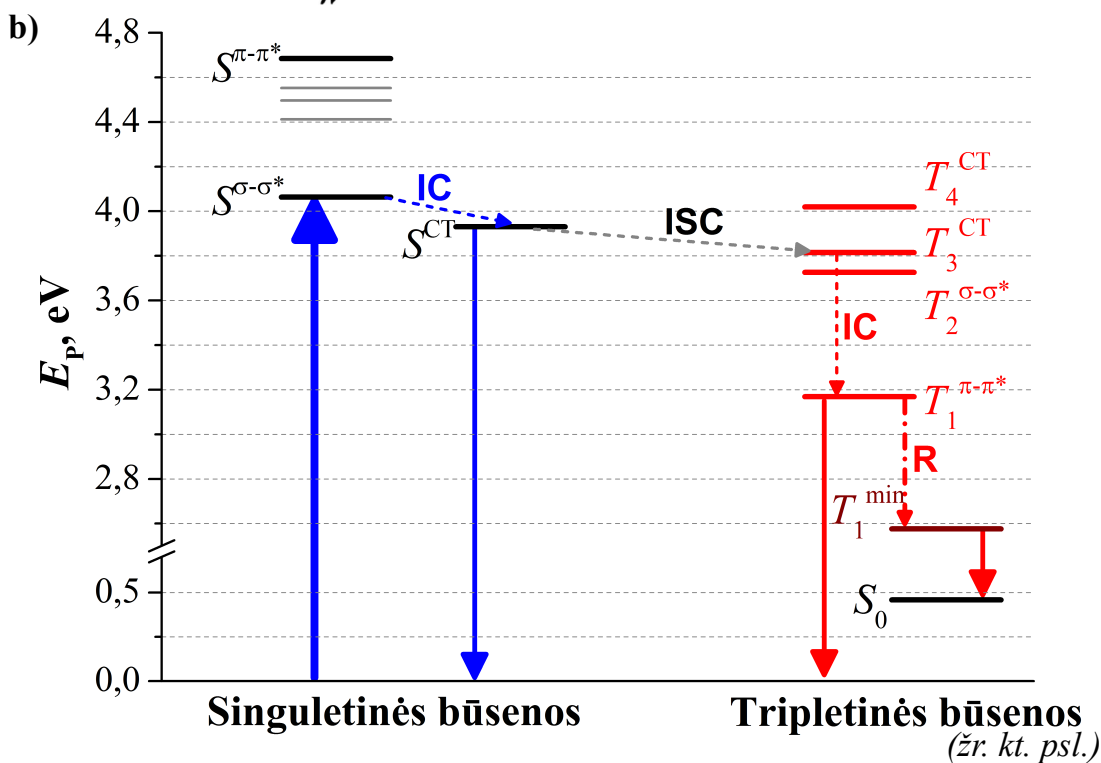
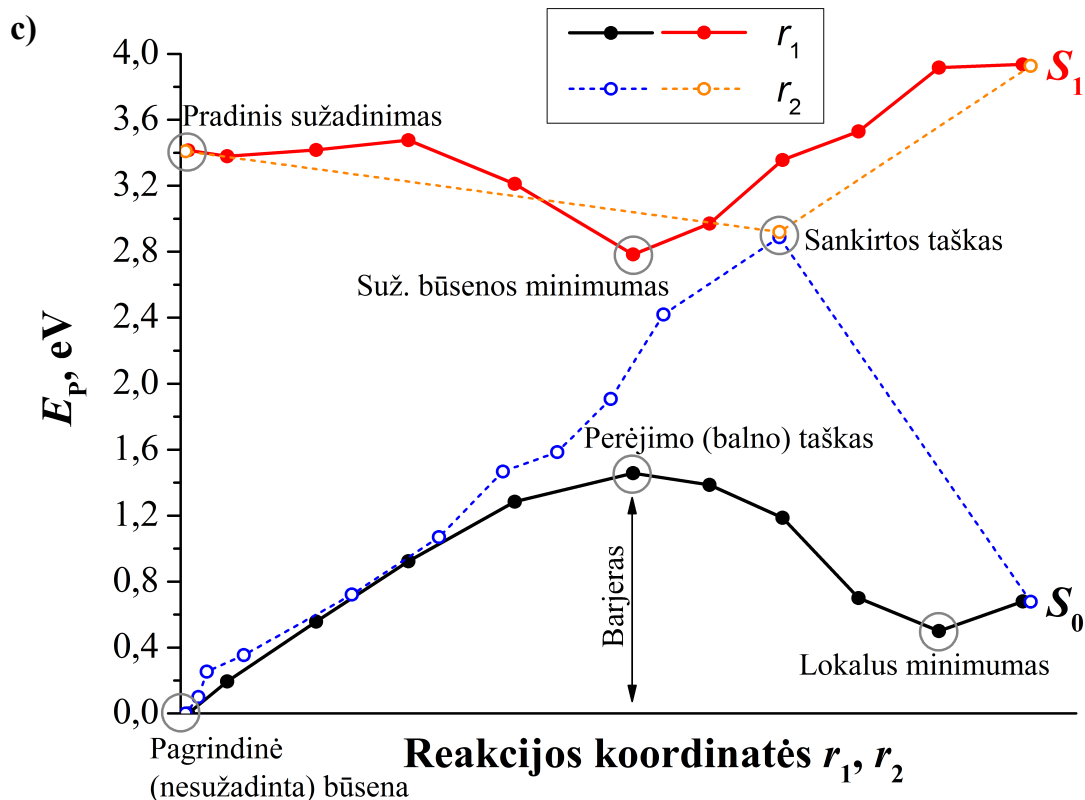


Fig. 1. Das einfachste typische Niveauschema eines phosphoreszenzfähigen Moleküls.  $N$  Grundniveau,  $F$  unstabiles,  $M$  metastabiles Niveau,  $a$  Absorption,  $b$  Fluoreszenz,  $c$  Übergang zum metastabilen Niveau  $M$ ,  $d$  thermische Erregung,  $e$  und  $f$  Phosphoreszenz,  $g$  Absorption von sehr geringer Intensität.



43 Aleksander Jabłoński, liet. Jablonskis



### 3.1 pav. Vyksmų fotoaktyviose molekulėse vaizdavimas:

a) Pirmoji Jablonskio diagrama [134], b) fotoaktyvios molekulės Jablonskio diagrama, c) fotoaktyvios molekulės potencinės energijos kreivės

Pagrindinė Jablonskio diagramos ypatybė yra stilizuoti perėjimai tarp elektroninių ar konformacinių būsenų. Jei informacija apie energijos kitimą molekulei relaksuojant yra žinoma, tampa įmanoma braižyti **potencinės energijos kreives** (apibendrintos koordinatės atžvilgiu) arba **energijos paviršius** (svarbiausių koordinatinių modų atžvilgiu). Fotoaktyvios molekulės potencinės energijos kreivės ir svarbiausi jų elementai parodyti 3.1c pav. Tolesniuose skyreliuose aptariami pagrindiniai parametrai, apibūdinantys potencinės energijos paviršių modelius: pagrindinės būsenos bei sužadintų būsenų *energijos*, *ypatingi* energijos paviršių *taškai*, šuolio tarp būsenų *oscilatoriaus stipris*, šuolį atitinkantis *elektronų tankio* erdvinis pokytis arba *molekulinės orbitalės*.

## 3.2. Molekulės energija

### 3.2.1. Pagrindinės būsenos energija

Kaip minėta 2.1 sk., sprendžiant Šriodingerio lygtį gaunami tiesioginiai molekulinės sistemos parametrai yra sistemos energija  $E$  ir jos banginė funkcija  $\Psi$ . Skaičiavimų metodais gaunama  $E$  reikšmė paprastai lygi sistemos *ryšio energijai*, t. y. energijai, kurios reikėtų norint išskaidyti molekulę į nesąveikaujančių (begaliniu atstumu nutolusių) elektronų ir branduolių rinkinį. Pavyzdžiui, vandenilio molekulės  $H_2$  ryšio energija lygi

$$\begin{aligned} 2 \cdot E_{e-H} + E_{H-H} &= \\ &= 2 \cdot 0,5 \text{ (a. v.)} + \frac{436 \text{ (kJ/mol)}}{2625,5 \text{ (kJ/(mol} \cdot \text{a. v.))}} = 1,166 \text{ a.v.}; \end{aligned} \quad (112)$$

čia  $E_{e-H}$  – elektrono jonizacijos energija vandenilio atome,  $E_{H-H}$  – vandenilio molekulės tarpatominio ryšio energija [138].

Absoliutinės energijos reikšmės nustatymo 2 sk. aprašytais metodais tikslumą gana smarkiai riboja kelios priežastys. Pirma, baigtinis bazinių funkcijų rinkinys reiškia banginės funkcijos formos paklaidą. Antra, joks metodas neįskaito visos elektronų koreliacijos energijos. Be to, tikslinant banginę funkciją dvi dažniausiai naudojamos teorijos – pirminių principų bei tankio funkcionalo – elgiasi skirtingai: pirminių principų teorija lėtai artėja prie tikrosios reikšmės, o nevariaciniai (pvz., hibridiniai) funkcionalai gali ir pervertinti ryšio energiją (3.1 lentelė). Kita vertus, molekulių spektrinių matavimų rezultatai nepriklauso nuo molekulės pilnutinės ryšio energijos. Todėl nagrinėjant energijos virsmus molekulės energija pagrindinėje būsenoje paprastai prilyginama nuliui ir atsižvelgiama tik į *potencinės energijos* skirtumus, gautus naudojant tą patį metodą bei parametrus.

### 3.1 lentelė. Vandenilio molekulos ( $H_2$ ) energija, gauta skirtingais metodais

RHF, DFT	Energija, a. v.	cc-pVDZ bazė	Energija, a. v.
3-21	-1,1229	RHF	-1,1287
CCD	-1,1287	UHF	-1,1287
aug-CCD	-1,1288	CAS(2,2)	-1,1470
6-31G(d,p)	-1,1313	MP2	-1,1551
CCT	-1,1329	MP4	-1,1629
CCQ	-1,1334	CAS(2,8)	-1,1631
aug-CCQ	-1,1334	CISD	-1,1635
<b>Išmatuota</b>	<b>-1,1661 [138]</b>	<b>Išmatuota</b>	<b>-1,1661</b>
B3LYP / CCD	-1,1734	CAS(2,8) / aug-CCQ	-1,1700
B3LYP / aug-CCQ	-1,1803	MP4 / aug-CCQ	-1,1732
		CISD / aug-CCQ	-1,1739

#### 3.2.2. Sužadintų būsenų energijos

Sužadintų molekulos būsenų energijos dažniausiai skaičiuojamos dviem būdais: kartu su pagrindinės būsenos energija, diagonalizuojant konfigūracijų matricą (CI metodai), arba kaip tiesinio atsako funkcijos poliai (TD-DFT). 3.2.1 sk. minėtos problemos, lemiančios pagrindinės būsenos energijos nustatymo sunkumus, stebimos ir šiuo atveju. Pirminių principų metodais gaunamos sužadintų būsenų energijos reikšmės paprastai yra gerokai per didelės (t. y. gaunamas molekulos sugerties spektras yra pasislinkęs į mėlynąją pusę), o jų tikslinimas reikalauja arba itin didelių skaičiavimo resursų, arba informacijos apie „tikrąją“ banginės funkcijos formą, kuri leistų efektyviai parinkti sužadavimo metu dalyvaujančių elektronų konfigūracijas. Naudojant tankio funkcionalo teoriją, daug mažesniais resursais gaunami su eksperimentu palyginami rezultatai, tačiau šie skaičiavimai turi savo trūkumų: būsenų energijos reikšmės (vėlgi) nėra apręžtos iš apačios; jų tikslumas priklauso nuo to, ar konkrečios molekulos sužadinimą galima laikyti mažu (tiesinį atsaką sukeliančiu) trikdžiu; be to, tokiu būdu gaunamos būsenos atitinka tik vieno elektrono sužadinimus.

Todėl pirminių principų metodai neretai pasitelkiami patikrinti, ar procesams molekulėje turi reikšmės daugiaelektroniai sužadainimai, taip pat, kiek Kono ir Šemo molekulinės orbitalės atitinka pirminių principų metodais gaunamas orbitales.

### 3.2.3. *Reakcijos koordinatė, ypatingi energijos paviršių taškai*

Tiksli molekulės struktūra jos pagrindinėje būsenoje nustatoma minimizuojant sistemos energiją branduolių koordinacių atžvilgiu ((10) lygtis). Tačiau molekulės gali turėti kelis stabilus konformerus, atskirtas energijos barjeriais. Analogiškai, kelios atskiros molekulės cheminės reakcijos metu gali virsti naujais produktais; bendras atomų ir elektronų skaičius šiuo atveju nepakinta. Be to, elektroninio sužadainimo metu molekulė perkeliama į būseną, kurios *energijos minimumas* dažniausiai yra kitoje padėtyje. Šiais atvejais tampa svarbi ir molekulės energijos prieklausa nuo jos struktūros (3.1c pav.). Koordinacių rinkinys, jungiantis dvi stabilias struktūras tokiu būdu, kad sistemos energija kiekviename taške būtų kuo mažesnė, vadinamas *reakcijos koordinatė*. Didžiausios energijos taškas tokiame rinkinyje atitinka *pereinamąją struktūrą*, o skirtumai tarp pereinamosios struktūros ir stabilių struktūrų energijų apibrėžia *reakcijos barjero* aukščius.

Lokalūs energijos minimumai bei sužadintos būsenos energijos minimumai randami panašiais metodais, kaip ir pagrindinės būsenos energijos minimumai (optimizavimo pagrindinėje būsenoje metodai žinomi jau kelis dešimtmečius, o efektyviam sužadintų būsenų minimizavimui reikalingi analiziniai pirmos ir antros eilės energijos gradientai, kurių skaitinės išraiškos ištobulintos per pastarąjį dešimtmetį). Pereinamąsias struktūras tarp minimumo taškų matematiškai atitinka energijos funkcijos *balno taškai*, nustatomi pagal funkcijos antros eilės dalinių išvestinių reikšmes. Tiesą sakant, nėra būdo vienareikšmiškai nustatyti visus bet kokios sistemos (t. y. daugelio parametrų funkcijos) minimumus; teoriniuose molekulių tyrimuose pradinės struktūros



paieškai parenkamos remiantis empirinėmis žiniomis apie panašias sistemas (tarpatominių ryšių ilgiais, kampais, erdviniu išsidėstymu) ir optimizuojamos lokalsios paieškos metodais. Geras komplikotos izomerų paieškos pavyzdys yra išvestinių silano junginių tyrimai. Jau kelis dešimtmečius žinoma, kad  $\text{Si}_2\text{H}_4$  molekulė turi kelias stabilias struktūras [139], iš kurių dažniausiai nagrinėjamos yra disilenas ( $\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_2$ ) ir sililsililenas ( $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}$ ). Tačiau iki šiol nesutariama nei dėl stabilaus disileno izomero tikslios erdvinės struktūros [139], nei dėl galimų lokalius minimumus atitinkančių izomerų skaičiaus bei jų santykinės energijos [140]. Panaši situacija yra ir su kitais silanais [141].

Nagrinėjant kelis energijos paviršius, neišvengiamai prieinama situacija, kai jie suartėja ar net susiliečia. Suartėjus paviršiams, padidėja virpesinės nespindulinės konversijos (perėjimo) tikimybė, todėl tokios sritys reikšmingos nagrinėjant sužadavimo relaksaciją. Kraštinis atvejis yra *būsenų sankirtos*<sup>v</sup> (tarp skirtingos simetrijos būsenų) ir *kūginės sankirtos*<sup>z</sup> (tarp vienodos simetrijos būsenų), kuriose sistema gali pereiti iš vienos būsenos į kitą neprarasdama energijos. Tiesa, šiuo atveju tenka iš naujo įvertinti metodų patikimumą, nes susikertančioms būsenoms Borno ir Openhaimerio artinys negalioja (2.1.2 sk.). Sankirtų paieškos metodai tebėra kuriami [142–146].

### 3.3. Osciliatoriaus stipris

Be šuolio energijos, konkretų molekulės sužadimą dar apibūdina jo intensyvumas, kuris įvertinamas daugeliu skirtingų, bet susijusių parametru [147]. Eksperimento metu dažniausiai fiksuojamas medžiagos *optinis tankis* arba sugerties intensyvumas:

$$\begin{aligned} \frac{1}{I(\omega)} \frac{dI}{dx} &= -\alpha(\omega) \quad (\alpha - \text{sugerties koeficientas}), \\ \alpha(\omega) &= N_1 \sigma_a(\omega) \quad (\sigma_a(\omega) - \text{sugerties skerspjūvis}); \end{aligned} \quad (113)$$

čia  $I$  – optinio pluošto galia,  $N_1$  – nesužadintų molekulių skaičius tūrio vienetė.

<sup>v</sup> angl. *seams*

<sup>z</sup> angl. *conic intersections*

Analogiški dydžiai atomų šuoliams yra *Einšteino*<sup>44</sup> koeficientai  $A$  ir  $B$ ; pavyzdžiui, sugerties atveju

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1\rho(\omega), \quad (114)$$

čia  $\rho$  – izotropinės spinduliuotės energijos spektrinis tankis, kai šuolio dažnis lygus  $\omega$ . Kvantinės mechanikos dydis, nusakantis perėjimo tarp dviejų būsenų  $a$  ir  $b$  intensyvumą, yra *dipolinis šuolio momentas*:

$$\vec{M}_{ab} = \int \Psi_a^* \hat{u} \Psi_b d\vec{r} \equiv \langle \Psi_a | \hat{u} | \Psi_b \rangle, \quad (115)$$

čia  $\hat{u} = (e) \sum_i \vec{r}_i$  – dipolinio momento operatorius. Pasinaudojant šuolio momentu apibrėžiamas bedimensis sužadavimo *oscilatoriaus stipris*  $f$ :

$$f_{ab} = \frac{2}{3} (E_b - E_a) |M_{ab}|^2. \quad (116)$$

Skaičiavimų metu oscilatoriaus stipris nustatomas iš dipolinio šuolio momento (pirminių principų metodai) arba atsako funkcijos lygties (TD-DFT, 2.5.5 sk.). Abiem atvejais rezultatai tiesiogiai priklauso nuo (baigtinio) bazinių funkcijų rinkinio. Reikia pastebėti, jog oscilatoriaus stiprių absoliutinių reikšmių tikslumą itin sunku patikrinti, nes analogiški matuojami dydžiai smarkiai skiriasi dėl eksperimento sąlygų ir galimybių. Formaliai oscilatoriaus stipriams iš konkrečios būsenos  $a$  galioja sumos taisyklė

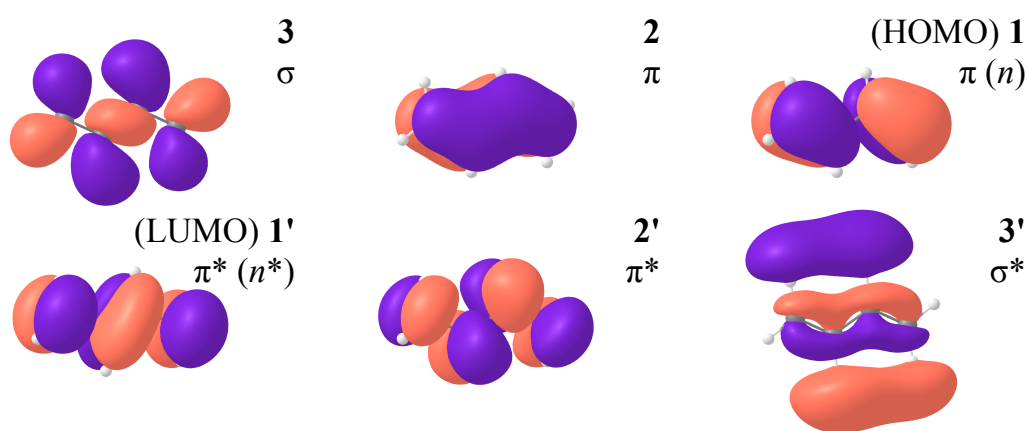
$$\sum_b f_{ab} = N_e \text{ (dalyvaujančių elektronų skaičius),} \quad (117)$$

tačiau nagrinėjant molekulinės sistemas net šuoliams iš pagrindinės būsenos tikrinti ši sąryšį nepraktiška. Todėl teorinis elektroninių būsenų spektras ir eksperimentinis sugerties spektras dažniausiai lyginami arba tik sutapatinant sugerties smailes su elektroninių būsenų padėtimis, arba (jei skaičiavimų tikslumas pakankamas) aproksimuojant sugerties spektrą Gauso funkcijų, kurių padėtys atitinka elektroninių būsenų energijas, suma. Optiškai leistinus sužadimus atitinka būsenos, kurių  $f = 0,1-2$ , o draustinių šuolių  $f < 0,01$ .

<sup>44</sup> *Albert Einstein*, liet. Einšteinas

### 3.4. Elektronų pasiskirstymas

Informacija apie fotosužadavimo procesuose dalyvaujančių elektronų erdvinį pasiskirstymą (bei šio pasiskirstymo kitimą) gaunama dvejopai: kokybiškai elektronų padėtis nustatoma nagrinėjant atitinkamų *molekulinių orbitalių* formą, o esant reikalui įmanoma apskaičiuoti ir realų *krūvio tankio pasiskirstymą* arba persiskirstymą – pavyzdžiui, skirtumą tarp krūvio tankio pagrindinėje ir sužadintoje būsenose.



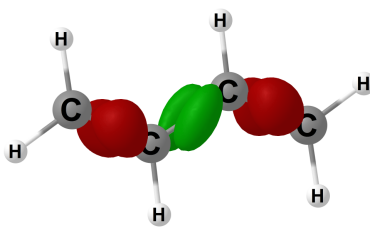
3.2 pav. 1,3-butadieno ( $C_4H_6$ ) molekulinės orbitalės

Cheminius ryšius sudarantys elektronai paprastai užima  $\sigma$  ir  $\pi$  tipų orbitales (3.2 pav.).  $\sigma$  tipo orbitalės tankis yra didžiausias ryšio atomus jungiančioje linijoje ar plokštumoje; tokie elektronai sužadavimo procesuose tiesiogiai dalyvauja retai. Svarbesnės yra  $\pi$  orbitalės, kurių tankis didžiausias plokštumoje, esančioje virš tarpatominių ryšių bei po jais. Šios orbitalės nesunkiai jungiasi tarpusavyje ir sudaro stabilias  $\pi$  sistemas.  $\pi$  (ir  $\sigma$ ) orbitalės dar skiriamos pagal ryšio pobūdį arba santykinę energiją į jungiančias ( $\pi$ ), skiriančias ( $\pi^*$ ) bei neutralias ( $\pi_n$ ,  $n$ ; 3.2 pav.). Molekulinėse sistemose skiriančios orbitalės (dėl didesnės energijos) dažniausiai būna laisvos. Neutralios orbitalės yra tarpinės energijos, todėl aukščiausia užimta (HOMO) bei žemiausia laisva (LUMO) sistemos orbitalės neretai būna neutralios. Sudėtingesnių molekulių

orbitalės, kurių pobūdis nėra akivaizdžiai  $\pi$  arba  $\sigma$ , tačiau energija artima HOMO ar LUMO, taip pat žymimos kaip neutralios ( $n$ ), išlaikant energijų hierarchiją:

$$\begin{array}{ccc} \text{Užimtos} & & \text{Laisvos} \\ E(\sigma) < E(\pi) < E(n) & E(n^*) < E(\pi^*) < E(\sigma^*) & \end{array} \quad (118)$$

3.3 pav. pavaizduotas krūvio tankio skirtumas tarp 1,3-butadieno molekulės pagrindinėje būsenoje  $S_0$  ir vertikaliai sužadintoje būsenoje  $S_1$ . Sužadininimą į šią būseną geriausiai atitinka elektrono šuolis tarp HOMO ir LUMO (3.2 pav.), todėl ir krūvio persiskirstymas yra panašus į šių orbitalių amplitudžių kvadratų skirtumą: elektronų tankis ties vidurine C-C jungtimi padidėjo (žalia spalva), ties kraštinėmis jungtimis sumažėjo, o kitur liko nepakitęs.



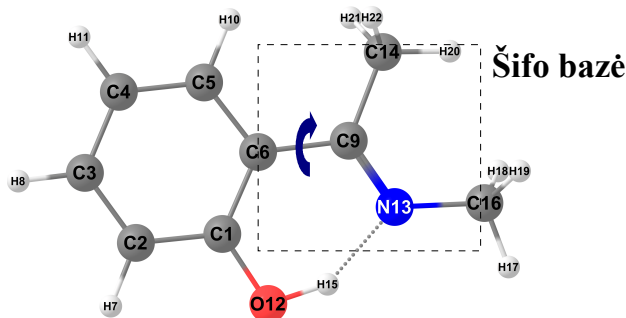
3.3 pav. Krūvio persiskirstymas 1,3-butadiene  $S_0$ – $S_1$  sužadavimo metu

#### 4. Tirpiklio poveikis protono pernašos vyksmams MIEP molekulėje

Šviesa indukuotos protono pernašos vyksmai yra svarbi procesų biologinėse sistemose dalis. Šie procesai smarkiai priklauso nuo aplinkos savybių (neseniai apžvelgta [148]), kurios gali tiesiogiai sukurti sąlygas protono pernašai (pvz., migracija vandenilinių ryšių tinklu [149]), skatinti ar slopinti jau egzistuojančius mechanizmus (pvz., stabilizuoti tautomerus [150]). Pavyzdžiui, bakteriorodopsino baltymo aktyviajame centre protono pernašą sukelia šviesos sugertis fotoaktyvioje retinalio molekulėje (chromofore), kuri protonuota Šifo baze (4.1 pav.) sujungta su aminorūgštimi Lys-216 [151,152]. Yra žinoma, jog aktyviajame centre galima rasti „įkalintų“ vandens molekulių; ar jos vaidina kokį vaidmenį protono pernašos proceso metu, iki galo nėra aišku [153,154].

Siekiant atskirti įvairius veiksnius, turinčius įtaką vyksmams bakteriorodopsino aktyviajame centre, bei įvertinti tų veiksnių santykinę svarbą, tiriamos atskiros centro struktūrinės grupės (pvz., Šifo bazė) – tiek nagrinėjant visą aktyvųjį centrą, tiek kuriant modelines molekules [155,156]. Įdomi molekulių grupė yra aromatiniai anilai, kuriuose Šifo bazė ir fenolio grupė turi bendrą protoną. Šiose molekulėse stebima sudėtinga vidujmolekulinė protono pernaša [157] ir susijęs medžiagos termochromizmas [158] bei fotochromizmas [159]. Be to, toks pernašos procesas, ypač mažose molekulėse, gali būti jautrus sąveikos su aplinkinėmis molekulėmis atžvilgiu. Pavyzdžiui, neseniai atliktais eksperimentais parodyta, kad tirpiklio molekulės turi tiesioginę įtaką sužadavimo relaksacijos procesams etanolyje ištirpintame N-(trifenilmetil)-salicidenimino (MS1) junginyje [160]. Tirpiklio įtaka pagrindinės elektroninės būsenos savybėms taip pat teoriškai modeliuota 2-(N-metil- $\alpha$ -iminoetil)-fenolio (MIEP) molekulei [161]. Čia pateikiamo tyrimo užduotis buvo išnagrinėti galimą protono pernašos eigą sužadintoje MIEP molekulėje bei nustatyti vandens molekulių poveikį MIEP sužadavimo relaksacijai.

## 4.1. Struktūrinis modelis



4.1 pav. MIEP molekulės struktūra vakuume

MIEP molekulės struktūra pagrindinėje elektroninėje būsenoje  $S_0$  (gauta iš skaičiavimų vakuume) pateikta 4.1 pav. Tyrimo metu nustatyta, jog po elektroninio sužadavimo  $H_{15}$  protonas pasislenka prie  $N_{13}$  atomo, o molekulė deformuojasi **Šifo bazei** sukantis apie  $C_6$ - $C_9$  jungtį ir taip sukelia tolesnę minėto protono pernašą. Vandens įtaka elektroninėms būsenoms pernašos metu buvo modeliuojama keliais būdais: naudojant tirpiklio kontinuumo modelį, ONIOM modeliu įskaitant vandens molekulių apvalkalo poveikį struktūrinių vyksmų metu bei tiesiogiai nagrinėjant supermolekulę, sudarytą iš MIEP ir artimiausių Šifo bazei vandens molekulių.

## 4.2. Skaičiavimų metodai

### 4.2.1. Skaičiavimų vakuume ir tirpiklyje metodai

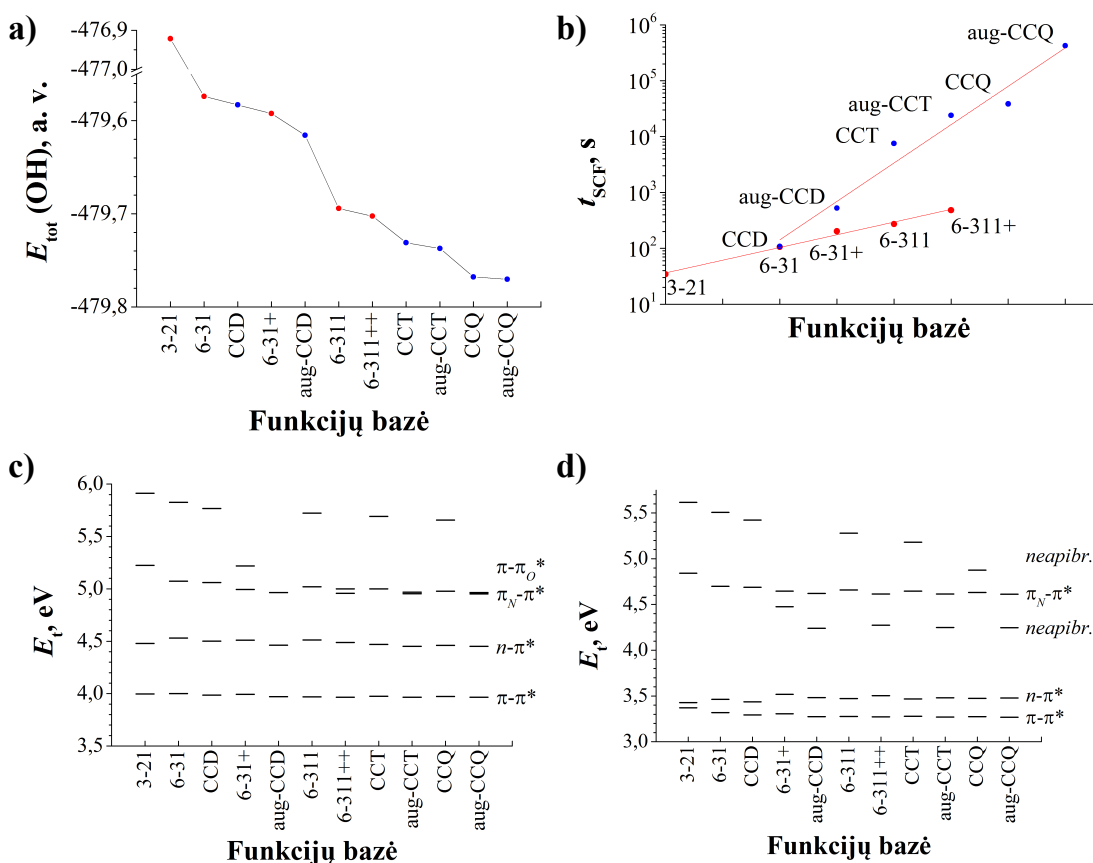
Molekulinės struktūros parametrų optimizavimas įvairiuose pagrindinės būsenos energijos paviršiaus – gauto keičiant sukimo kampo apie  $C_6$ - $C_9$  jungtį,  $d(C_1-C_6-C_9-N_{13}) \equiv d_{CCCN}$ , reikšmę – taškuose ir vertikalių elektroninių sužadintų būsenų skaičiavimai minėtuose taškuose atlikti *Gaussian09* paketu [7], naudojant DFT [87,88,162] bei TD-DFT [97,99,163] metodus su B3LYP funkcionalu [94,164]. Skaičiavimų metu gauta 12 sužadintų singuletinių būsenų. Mažiau-

sios energijos sužadintos būsenos  $S_1$  struktūriniai parametrai optimizuoti pasitelkiant TD-DFT [97,100,165] su LC-BOP funkcionalu [166]; tam buvo naudota *GAMESS-US* programa [8,9]. Šioje programoje neseniai įdiegtu metodu [146] buvo rasta ir pagrindinės elektroninės būsenos  $S_0$  bei sužadintos būsenos  $S_1$  kūginės sankirtos padėtis. Visais atvejais naudotas cc-pVTZ bazinių funkcijų rinkinys [42,43] (žr. 4.2.2 sk.).

Daugelis aukščiau paminėtų *Gaussian09* skaičiavimų buvo pakartoti naudojant tuos pačius metodus ir pridėdant laidininko tipo poliarizuojamo kontinuumo tirpiklio modelį (C-PCM) [110,167] su vandenį atitinkančiais tirpiklio parametrais. Tiesioginis vandens molekulių poveikis taip pat modeliuotas pridėdant jas MIEP molekulės aplinkoje. Pradinė vandens molekulių apvalkalo struktūra nustatyta *Gaussian09* paketu, naudojant dviejų lygmenų ONIOM modelį [113,114]; vidiniam sluoksniui (MIEP molekulei) pasirinkta DFT su B3LYP funkcionalu ir 6-311G(d,p) funkcijų rinkiniu [168,169], o išorinis sluoksnis (32 vandens molekulės) aprašytas naudojant pusempirį PM3 metodą [170,171]. Pagal šių skaičiavimų rezultatus parinktos 22 vandens molekulės, sujungtos su MIEP vandeniliniiais ryšiais. Jos sudarė antro ONIOM modelio išorinį sluoksnį, kuriam aprašyti toliau buvo naudotas Hartrio ir Foko metodas su 6-31G(d,p) funkcijų baze; MIEP molekulė šiuo atveju aprašyta naudojant DFT su B3LYP funkcionalu ir cc-pVTZ funkcijų baze. Tokiu būdu buvo optimizuotas vandens molekulių apvalkalas 9 sukimo kampo  $d_{\text{CCCN}}$  reikšmėms. Galiausiai kiekvienoje padėtyje buvo pasirinktos 3–4 vandens molekulės, sudarančios stiprius vandenilinius ryšius su aktyviuoju O-N-H MIEP molekulės fragmentu, ir gautos supermolekulės sužadintų būsenų parametrai apskaičiuoti vakuomo būsenoms naudotais metodais (TD-DFT / B3LYP / cc-pVTZ). Yra žinoma, jog bene tiksliausiai tirpinio ir tirpiklio sąveika įskaitoma kombinuojant minėtus kontinuumo ir molekulių klasterio modelius [172]; toks MIEP molekulės tyrimas šiuo metu planuojamas.

#### 4.2.2. Funkcijų bazės parinkimas

MIEP molekulės pagrindinės būsenos energijos bei elektroninių sužadinių energijos reikšmių skaičiavimų (*Gaussian09* [7], B3LYP) rezultatai, gauti naudojant įvairius bazinių funkcijų rinkinius, apibendrinti 4.2 pav.



4.2 pav. MIEP molekulės skaičiavimų rezultatai, gauti naudojant įvairias funkcijų bazines: a) enol tautomero (žr. 4.3 sk.) pilnutinė energija pagrindinėje būsenoje, b) enol tautomero pilnutinės energijos nustatymo trukmė, c) enol tautomero elektroninių sužadinių pobūdis ir energijos, d) *cis*-keto tautomero elektroninių sužadinių pobūdis ir energijos



Matyti, jog Pouplo tipo (6-3\*) funkcijų rinkinio vietoje naudojant Daningo tipo (cc\*) funkcijų bazę, išauga skaičiavimų kaštai (4.2b pav.), tačiau gaunama žemesnė pagrindinės būsenos energija (4.2a pav.) ir šiek tiek pakinta elektroninių šuolių energijos reikšmės (4.2c,d pav.). Papildomų difuzinių funkcijų naudojimas tik truputį patikslina pagrindinės būsenos energiją (4.2a pav.), tačiau smarkiau pakeičia skaičiavimų trukmę (4.2b pav.) bei *kai kurių* sužadintų būsenų tarpusavio padėtis. Reikia pastebėti, jog difuzinių funkcijų įskaitymas neturėjo įtakos dviejų žemiausių optiškai leistinų (ir žemiausio optiškai draustino) MIEP molekulės sužadintimų padėtimis (4.2c,d pav.). Pavyzdžiui, naudojant cc-pVTZ ir aug-cc-pVQZ rinkinius gautos minėtų sužadintimų energijos reikšmės visais atvejais skyrėsi mažiau kaip 0,05 eV (1 %), o dažniausiai – mažiau kaip 0,02 eV (0,4 %). Atsižvelgiant į šį faktą, tyrimo metu skaičiavimams buvo naudotas cc-pVTZ bazinių funkcijų rinkinys [42,43] be papildomų difuzinių funkcijų; tai leido apie tris kartus sumažinti konkrečios struktūros optinių savybių skaičiavimo trukmę.

#### 4.3. MIEP molekulė pagrindinėje elektroninėje būsenoje

MIEP molekulė yra  $C_s$  simetrijos, sudaryta iš fenolio grupės ir Šifo bazės, kurios išdėstytos vienoje plokštumoje ir sujungtos vienguba  $C_6-C_9$  jungtimi (4.1 pav.). Tarp šių grupių yra lokalizuotas vandenilio atomas (protonas)  $H_{15}$ . Keičiant  $H_{15}$  atomo poziciją, randami du MIEP molekulės variantai (tautomerai), atitinkantys skirtingus pagrindinės būsenos energijos minimumus: **enol** ( $H_{15}$  prisijungęs prie  $O_{12}$  atomo) ir **cis-keto** ( $H_{15}$  prisijungęs prie  $N_{13}$  atomo). Trečiasis tautomeras, *trans-keto*, gaunamas apsukant Šifo bazę apie  $C_6-C_9$  jungtį ( $d(C_1-C_6-C_9-N_{13}) \equiv d_{CCCN} \approx 180^\circ$ ) ir neretai laikomas analogiškų molekulių tarpiniu sužadavimo produktu [159,173]. Protono  $H_{15}$  atstumai nuo  $O_{12}$  ir  $N_{13}$  atomų yra atitinkamai 1,01 Å ir 1,64 Å enol tautomerui bei 1,55 Å ir 1,06 Å *cis-keto* tautomerui. Tokie atstumai rodo, kad protonas yra visiškai prisijungęs prie atitinkamo atomo skirtinguose tautomeruose [174]. Kiti minėtų

tautomerų geometriniai parametrai praktiškai sutampa.

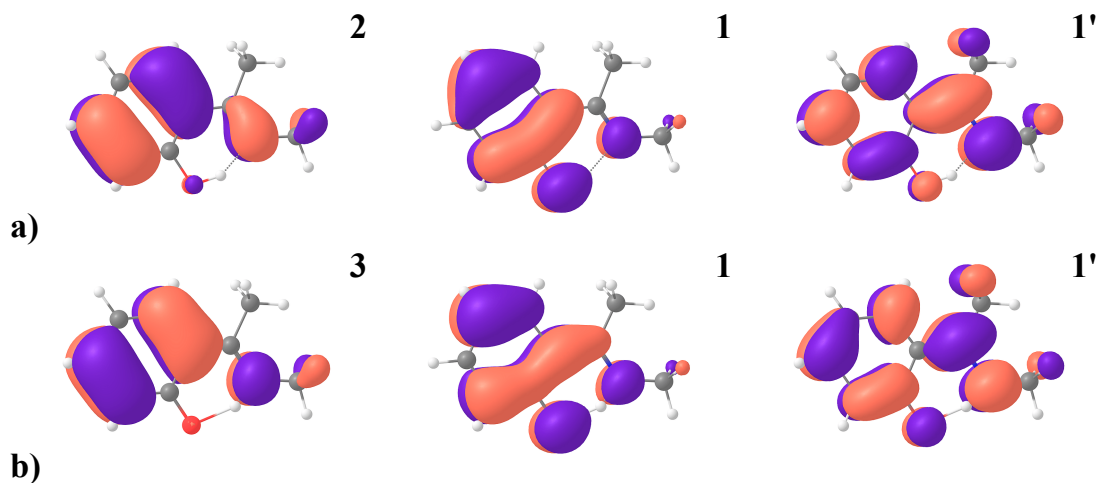
Santykinės potencinės energijos reikšmės pagrindinėje elektroninėje būsenoje dviem MIEP molekulės formoms yra tokios: vakuume – 0,00 eV (enol) ir 0,13 eV (*cis*-keto), tirpiklyje (naudojant C-PCM modelį) – 0,05 eV (enol) ir 0,00 eV (*cis*-keto). Abiem nagrinėjamais atvejais tautomerai yra atskirti nedideliu energijos barjeru, kurio aukštis iš enol ir *cis*-keto pusių yra atitinkamai 0,17 eV ir 0,04 eV vakuume bei 0,07 eV ir 0,11 eV tirpiklyje (C-PCM). Matyti, jog tirpiklio įskaitymas pakeičia energijos minimumų santykinę padėtis; pagrindinę būseną šiuo atveju atitinka *cis*-keto tautomeras. Be to, ankstesniame darbe buvo parodyta, kad įskaitant virpesinių lygmenų energiją barjeras tarp enol ir *cis*-keto tautomerų praktiškai pranyksta [161].

#### 4.4. Sužadintos elektroninės būsenos

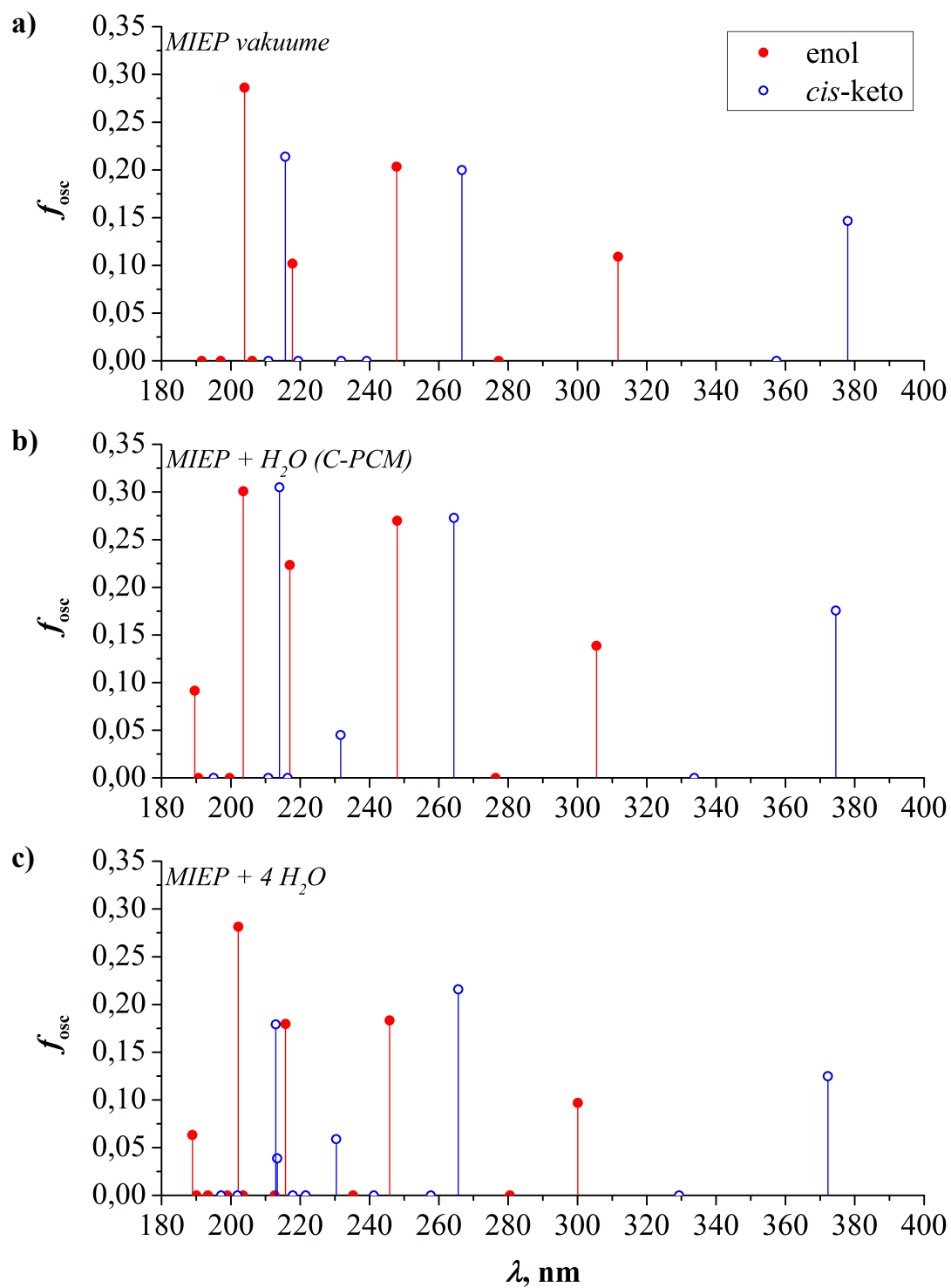
MIEP molekulės elektroninių sužadintų būsenų parametrai įvairioms molekulės formoms pateikti 4.1 lentelėje, o molekulinės orbitalės, dalyvaujančios šuolių į žemiausias sužadintas būsenas vakuume metu, parodytos 4.3 pav. Gauti elektroniniai spektrai pavaizduoti 4.4 pav. Iš 4.4 pav. matyti, jog tirpiklio įskaitymas naudojant kontinuumo modelį tik nežymiai pakeičia sužadintų energijos lygmenų padėtis ir sužadinimų intensyvumą. Kita vertus, tirpiklyje pagrindinę molekulės būseną atitinka ne enol, bet *cis*-keto tautomeras. Todėl remiantis skaičiavimais galima teigti, jog MIEP sugerties spektras vakuume (ar praretintų dujų fazėje) ir tirpiklyje turėtų smarkiai skirtis; vakuume pagrindinę spektro smailę atitiktą sužadinimas į enol tautomero  $S_1$  būseną (3,98 eV), o tirpiklyje būtų žadinama didesnio bangos ilgio *cis*-keto tautomero  $S_1$  būseną (3,31 eV). Tiek vakuume, tiek tirpiklyje perėjimas tarp enol ir *cis*-keto tautomerų  $S_1$  būsenoje yra bebarjeris (žr. 4.5a,b pav. kitame skyrelyje). Tai reiškia, jog vakuume po sužadinimo būtų stebima protono pernaša O-H-N fragmente [175]. Tirpiklyje protono „poslinkis“ įvyksta jau pagrindinėje būsenoje, pasikeitus dominuojančiam tautomerui.

4.1 lentelė. MIEP molekulės sužadintų elektroninių sužadinių parametrai pagrindinėje būsenoje įvairioms molekulės formoms

<i>Forma</i>	<i>enol (vakuume)</i>				<i>cis-keto (vakuume)</i>			
Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis		$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis	
1	3,975	0,109	1-1'	$\pi-\pi^*$	3,278	0,147	1-1'	$\pi-\pi^*$
2	4,469	0	3-1'	$n-\pi^*$	3,467	0	2-1'	$n-\pi^*$
3	4,999	0,204	2-1'	$\pi_N-\pi^*$	4,647	0,200	3-1'	$\pi_N-\pi^*$
4	5,691	0,102	1-2'	$\pi-\pi_O^*$	5,180	0	1-2'	
5	6,011	0	1-3'		5,344	0	1-3'	$\pi-\pi_O^*$
<i>Forma</i>	<i>enol (vandenyje, C-PCM)</i>				<i>cis-keto (vandenyje, C-PCM)</i>			
Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis		$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis	
1	4,056	0,139	1-1'	$\pi-\pi^*$	3,308	0,176	1-1'	$\pi-\pi^*$
2	4,483	0	3-1'	$n-\pi^*$	3,713	0	2-1'	$n-\pi^*$
3	4,997	0,270	2-1'	$\pi_N-\pi^*$	4,687	0,273	3-1'	$\pi_N-\pi^*$
4	5,711	0,224	1-2'	$\pi-\pi_O^*$	5,349	0,045	1-2'	$\pi-\pi_O^*$
5	6,087	0,301	1-3'		5,727	0	2-2'	$n-\pi_O^*$



4.3 pav. MIEP junginio molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos sužadintas būsenas (vakuume): a) enol tautomeras, b) *cis-keto*

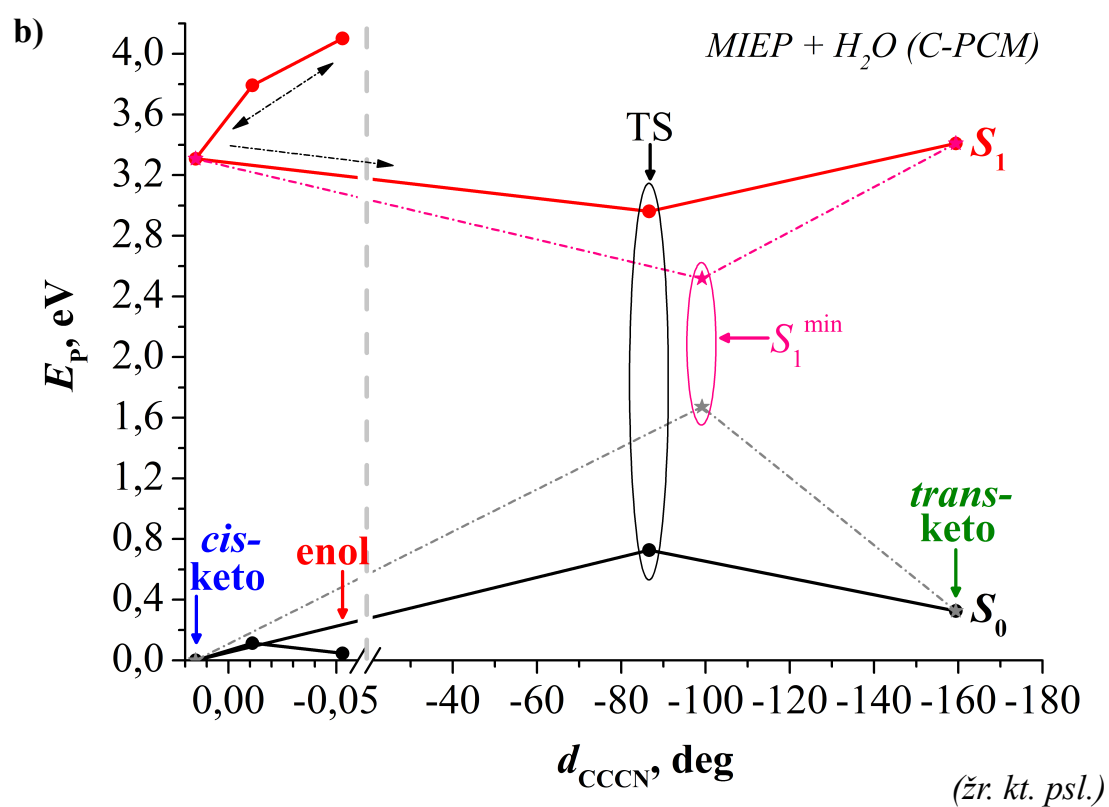
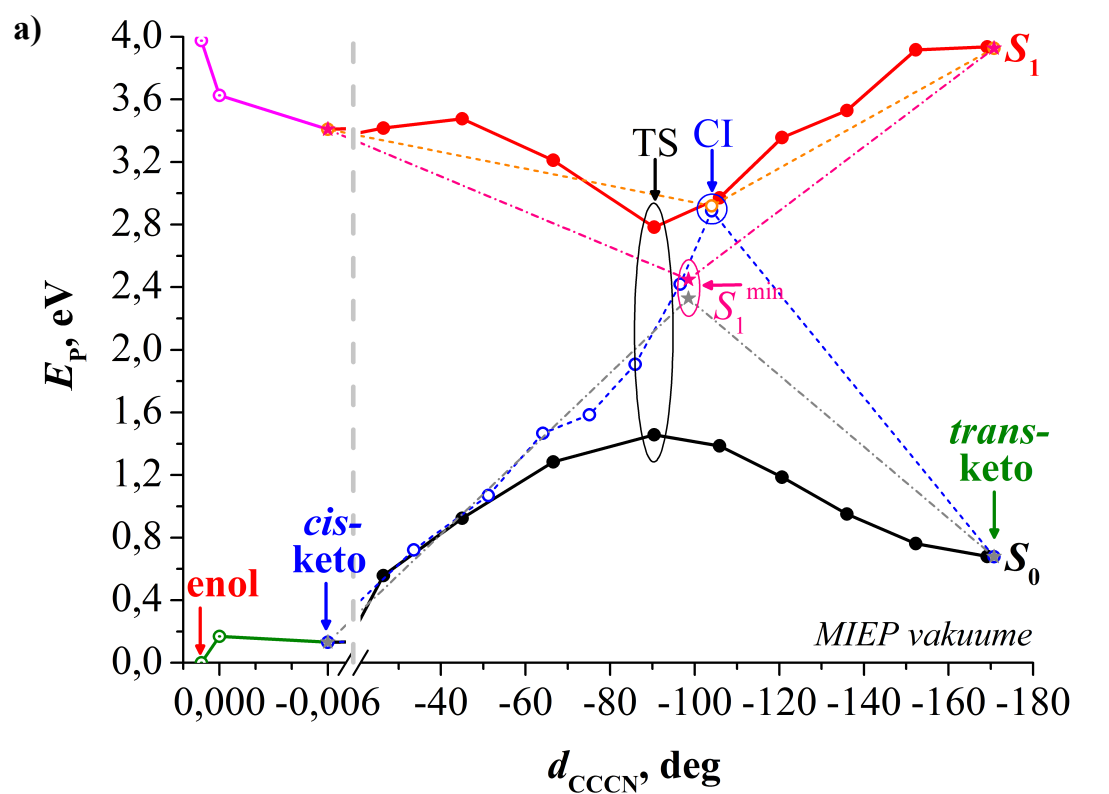


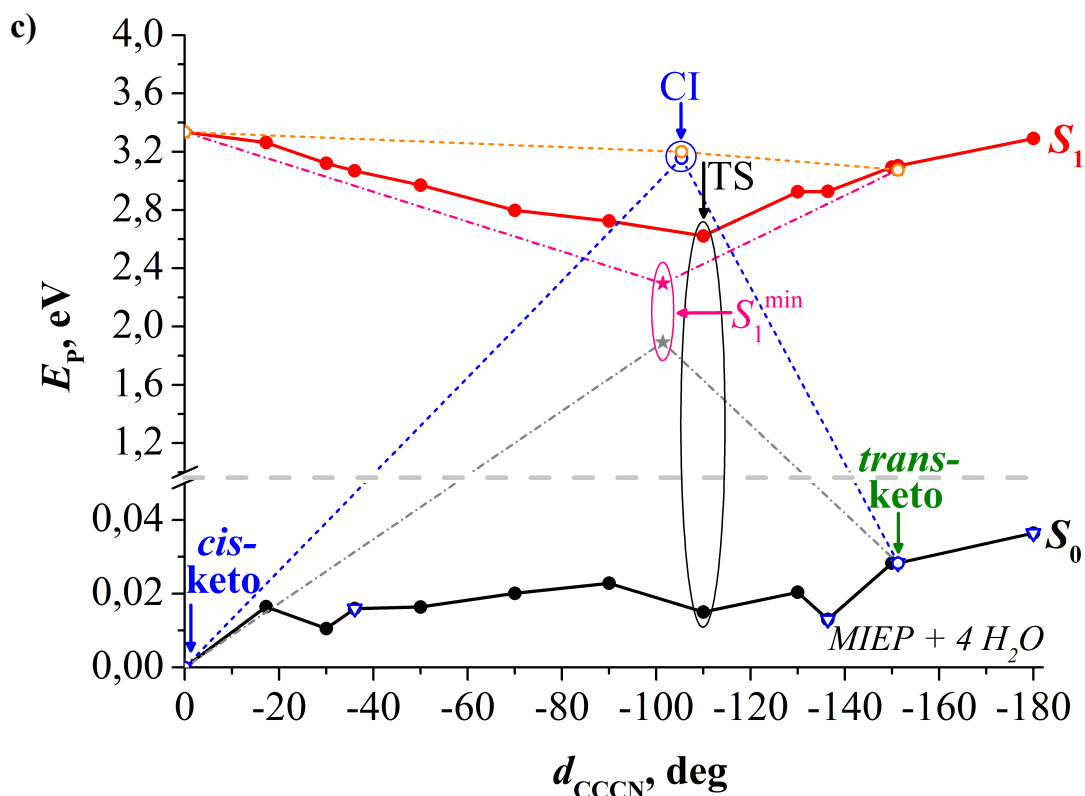
4.4 pav. MIEP molekulės tautomerų elektroninių sužadinių spektras: a) vakuume, b) tirpiklyje (pagal C-PCM modelį), c) su prie Šifo bazės prisijungusiomis vandens molekulėmis (4.6 sk.)

Pirmąją sužadintą MIEP molekulos būseną  $S_1$  vakuume atitinka  $\pi$ - $\pi^*$  šuolis tarp HOMO ir LUMO orbitalių (4.3 pav.), kurio metu dalis krūvio persiskirsto nuo fenolio žiedo ant Šifo bazės. Žemesnė sužadintos būsenos  $S_1$  energija *cis*-keto tautomere gali būti paaiškinta pastebėjus, kad šio tautomero HOMO orbitalė apima ir C<sub>9</sub> atomą, taip padidindama (stabilizuodama) fenolio grupės  $\pi$  sistemą. Tas pats rezultatas gaunamas skaičiuojant dvigubų jungčių kiekį C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> atomų grupėje bei jai taikant sąryšius, žinomus iš polieno grandinių tyrimų [176,177]. *cis*-keto tautomeras taip pat pasižymi didesniu nuostoviuoju dipoliniu momentu (4,96 D vakuume ir 7,47 D tirpiklyje) negu enol tautomeras (3,22 D vakuume ir 4,57 D tirpiklyje); tai patvirtina, jog (dėl dipolinės sąveikos su aplinkinėmis molekulėmis) *cis*-keto tautomero  $S_0$  energija tirpiklyje turėtų būti žemesnė. Kita vertus, molekulinės orbitalės, gautos naudojant C-PCM tirpiklio modelį (neparodytos), praktiškai nesiskiria nuo skaičiavimų vakuume rezultatų ir nepadeda išskirti konkrečių sąveikų, lemiančių vieno ar kito tautomero dominavimą tirpale.

#### 4.5. Protono pernaša molekulos deformacijos metu

Kaip minėta ankstesniame skyrelyje, po elektroninio sužadavimo į  $S_1$  būseną perėjusios molekulos *cis*-keto tautomeras yra mažesnės energijos struktūra tiek vakuume, tiek tirpiklyje. Tačiau ši struktūra neatitinka  $S_1$  būsenos energijos minimumo. Todėl sužadimas į šią būseną sukelia molekulos deformaciją: Šifo bazė ima suktis apie C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> jungtį (4.1 pav.) ir suardo molekulos simetriją. Šiek tiek supaprastinant procesą, deformacija kokybiškai gali būti aprašyta viena reakcijos koordinate, kuri atitinka dvisienio (sukimo) kampo  $d_{CCCN}$  kitimą. Priešingame šio reakcijos kelio taške randamas trečiasis lokalus pagrindinės būsenos energijos  $S_0$  minimumas, t. y. *trans*-keto tautomeras. Skirtingai nuo *enol* ir *cis*-keto tautomerų, ši struktūra nėra plokščia ( $d_{CCCN} = -170,8^\circ$ ).





4.5 pav. MIEP molekulės pagrindinės ( $S_0$ ) ir sužadintos ( $S_1$ ) būsenų potencinės energijos paviršiai: a) vakuume, b) tirpiklyje (pagal C-PCM modelį), c) su prisijungusiomis vandens molekulėmis (4.6 sk.). Linijomis pažymėti skirtingi (pagal kitus geometrinius parametrus) reakcijos keliai. TS žymi perėjimo tašką tarp *cis-keto* ir *trans-keto* tautomerų, CI –  $S_0$ – $S_1$  būsenų sankirtos tašką,  $S_1^{\min}$  – sužadintos būsenos energijos minimumo tašką

Potencinės energijos paviršiai (kreivės), jungiantys *cis-keto* ir *trans-keto* tautomerus, pavaizduoti 4.5 pav. Minėtų tautomerų struktūras skiria reakcijos kelio viduryje esantis balno taškas TS (vakuume  $d_{CCCN} = -90,4^\circ$ ), kuriame pirmojo molekulės sužadavimo energija lygi 1,33 eV. Be to, atliekant optimalių geometrinių parametrų paiešką sužadintoje būsenoje, balno taško aplinkoje dar randamas  $S_0$  ir  $S_1$  būsenų sankirtos taškas CI (vakuume  $d_{CCCN} = -104,0^\circ$ ) bei sužadintos būsenos  $S_1$  energijos minimumas  $S_1^{\min}$  (vakuume  $d_{CCCN} = -98,5^\circ$ ). Šie taškai ne visai atitinka parodytą pagrindinės būsenos reakcijos kelią; abiem struktūroms stebimi Šifo bazės formos pakitimai. Sužadintų elektroninių būse-

nų paminėtuose taškuose parametrai pateikti 4.2 lentelėje, o atitinkamos molekulinės orbitalės parodytos 4.6 pav. Deformuotos molekulės pirmoji sužadinta būseną  $S_1$  dabar atitinka šuolį iš kiek pakitusios  $\pi^-$  orbitalės į atsiradusią naują  $n_N^*$  orbitalę, kuri apima Šifo bazę ir C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> jungtį.  $S_1$  minimumo padėtyje, gautoje įskaitant tirpią C-PCM modelių,  $S_0$ - $S_1$  šuolio energija yra didesnė lyginant su vakuumo rezultatais. Tačiau  $S_1$  minimumo struktūra ( $d_{CCCN} = -99,2^\circ$ ) ir potencinė energija  $S_0$  struktūros atžvilgiu (2,52 eV) lieka daugmaž tokia pati (4.5b pav.).

Galima pastebėti, kad  $S_0$ - $S_1$  šuolio energija ir elektronų tankis apie C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> jungtį yra susiję: didesnis HOMO ir LUMO persiklojimas šioje srityje atitinka mažesnę šuolio energiją ir atvirkščiai. Ši tendencija galioja tiek  $S_1$  minimumo, tiek  $S_0$ - $S_1$  būsenų sankirtos taške. Dviejų skirtingų ypatingų sužadintos būsenos taškų egzistavimas artimoje aplinkoje ir panašus elektroninių būsenų pobūdis juose rodo, kad MIEP molekulėje egzistuoja du konkuruojantys sužadinimo relaksacijos keliai – nespindulinė relaksacija per sankirtos tašką ir spinduliuotė iš sužadintos būsenos minimumo.

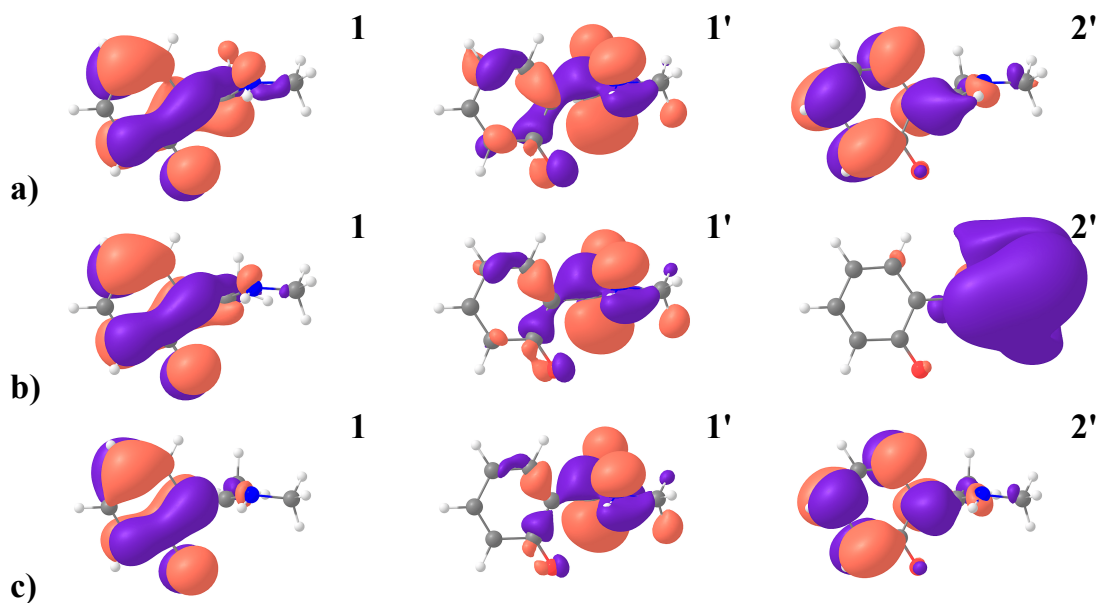
4.2 lentelė. **MIEP molekulės sužadintų elektroninių būsenų parametrai ypatinguose molekulės potencinės energijos paviršių taškuose.** Sužadinimų oscilatoriaus stipris lygus nuliui, išskyrus atvejus, pažymėtus <sup>a</sup> ir <sup>b</sup>

Forma	CI (vakuume)		$S_1^{min}$ (vakuume)		$S_1^{min}$ (C-PCM)				
	Nr.	$E_t$ , eV	Šuolis	$E_t$ , eV	Šuolis	$E_t$ , eV	Šuolis		
1	0	1-1'	$\pi^- - n_N^*$	0,120	1-1'	$\pi^- - n_N^*$	0,847	1-1'	$\pi - n_N^*$
2	0,997	2-1'	$n - n_N^*$	1,001	2-1'	$n - n_N^*$	2,012	2-1'	$n - n_N^*$
3	2,268	3-1'	$\pi_N - n_N^*$	2,279	3-1'	$\pi_N - n_N^*$	2,883	3-1'	$\pi_N - n_N^*$
4	3,879	4-1'		3,618	1-2'		4,109 <sup>b</sup>	1-2'	$\pi - \pi^*$
5	3,924 <sup>a</sup>	1-2'	$\pi^- - \pi^*$	3,785	4-1'		4,580	4-1'	

$$^a f_{osc} = 0,057$$

$$^b f_{osc} = 0,135$$



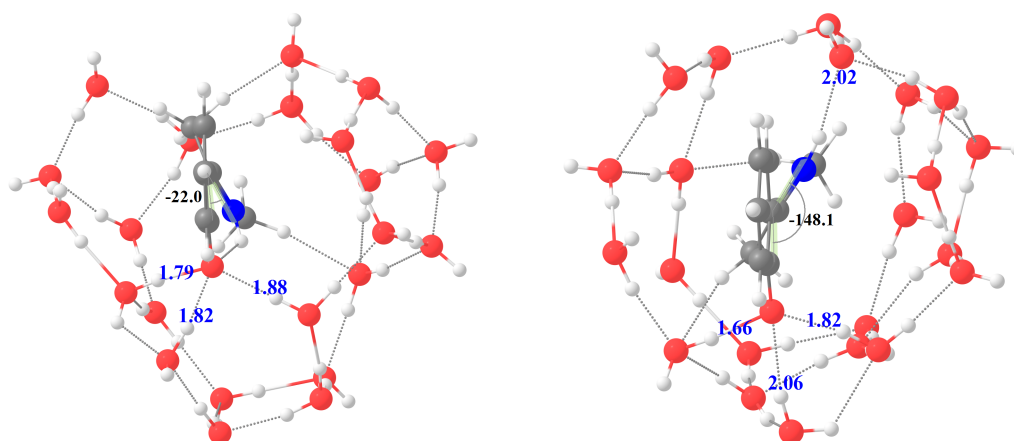


4.6 pav. MIEP junginio ypatinguose potencinio paviršiaus taškuose molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos sužadintas būsenas: a) CI (vakuume), b)  $S_1^{\min}$  (vakuume), c)  $S_1^{\min}$  (C-PCM)

#### 4.6. Tirpiklio molekulių tiesioginis įskaitymas

Optimizuojant MIEP molekulę supančių pradinio vandens molekulių apvalkalo parametrus ONIOM modeliu, buvo nustatytos 22 molekulių, sudarančių vandenilinių ryšių tinklą aplink MIEP, padėtys (4.7 pav.). Deformuojant MIEP molekulę tokio tinklo viduje (ir vėl optimizuojant gautos sistemos parametrus) pastebėta, jog kelios tinklo molekulės sudaro stiprius ( $r \leq 2 \text{ \AA}$ ) vandenilinius ryšius itin arti aktyviojo O-H-N fragmento. Nepriklausomai nuo deformacijos kampo  $d_{\text{CCCN}}$ , trys vandens molekulės yra prisijungusios prie  $\text{O}_{12}$  atomo (4.7a pav.). Be to, kai Šifo bazė yra pakankamai pasisukusi nuo pradinės padėties ( $d_{\text{CCCN}} > 30^\circ$ ), papildoma vandens molekulė sudaro ryšį su NH grupės protonu  $\text{H}_{15}$  (4.7b pav.). Siekiant įvertinti, kokį poveikį MIEP molekulės savybėms galėtų turėti lokali sąveika su tirpiklio molekulėmis, paminėtos molekulės buvo pasirinktos konstruojant supermolekulę tolesniems skaičiavimams. Vandens molekulių skaičiaus parinkimas buvo patikrintas pridėdam papildomą

vandens molekulę ir optimizuojant komplekso geometrinius parametrus; nustatyta, jog tokiais atvejais penktoji vandens molekulė sudaro arba ryšius su likusiomis vandens molekulėmis, arba silpną ryšį ( $r \approx 2,5 \text{ \AA}$ ) su MIEP molekulės fenolio ar metilo grupėmis.



a) b)  
4.7 pav. **Vandenilinių ryšių tinklas aplink MIEP molekulę:**

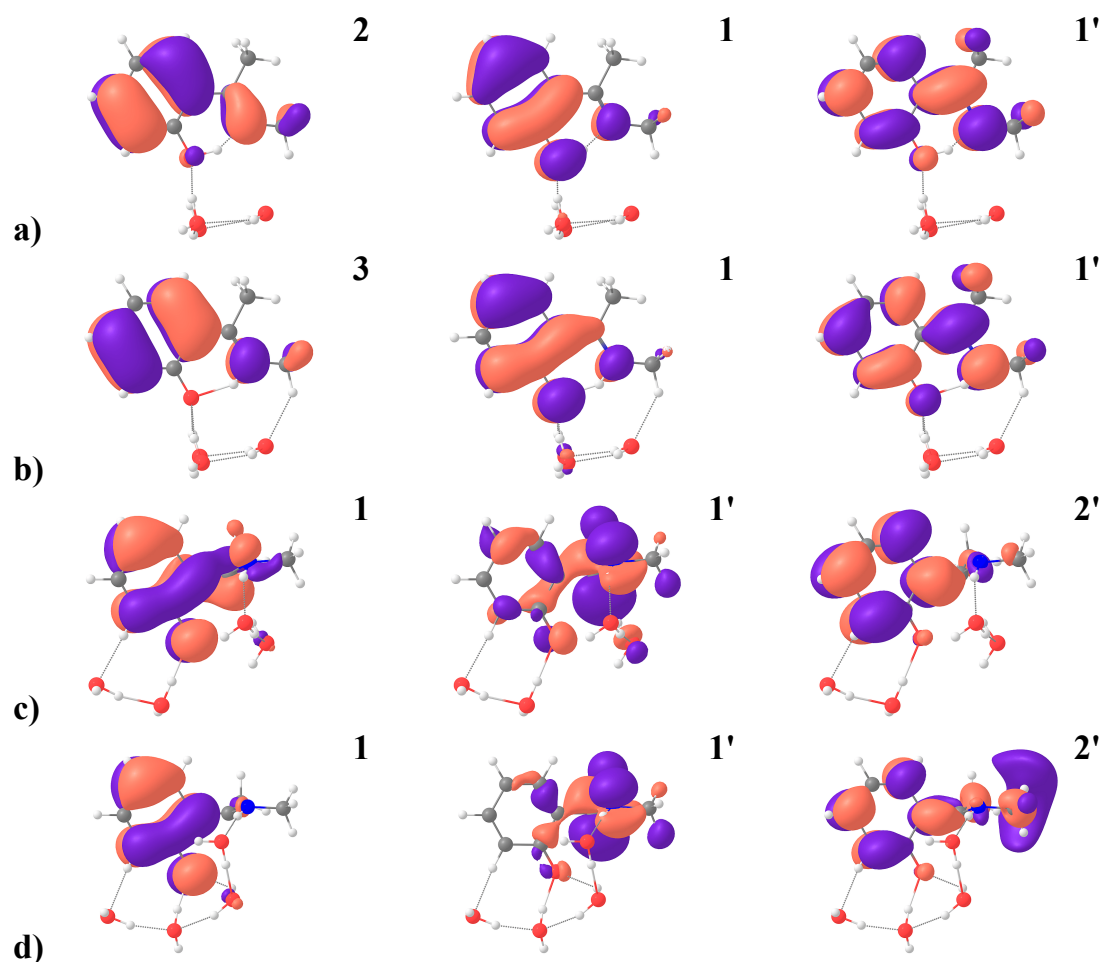
a) arti *cis*-keto padėties, b) *trans*-keto padėtyje. Skaičiais pažymėti stipriausių vandenilinių ryšių atstumai ( $\text{\AA}$ ) ir sukimo kampas  $d_{\text{CCCN}}$

Gauto MIEP-4H<sub>2</sub>O junginio *cis*-keto ir *trans*-keto tautomerus jungiantys potencinės energijos paviršiai (kreivės) pateikti 4.5c pav. Iš karto matyti, jog pagrindinės būsenos  $S_0$  energijos paviršius iš esmės skiriasi nuo skaičiavimų vakuume bei naudojant kontinuumo modelį rezultatų. Visų taškų energija yra beveik vienoda (iki 0,04 eV didesnė už *cis*-keto tautomero energiją), o paviršiuje yra keli lokalūs energijos minimumai. Toks pokytis paaiškinamas tuo, jog tirpinio molekulės deformacijos energija yra kompensuojama persiskirstant artimiausioms tirpiklio molekulėms. *Trans*-keto tautomeras šiuo atveju dar labiau nutolęs nuo idealizuotos molekulės plokštumos ( $d_{\text{CCCN}} \approx -150^\circ$ ). Kita vertus, sužadintos būsenos  $S_1$  potencinis paviršius kokybiškai sutampa su anksčiau gautais rezultatais.

MIEP-4H<sub>2</sub>O supermolekulės elektroninių sužadinių parametrai įvairiose molekulės padėtyse pateikti 4.3 lentelėje. Elektroninių sužadinių spektras buvo parodytas 4.4c pav., o svarbiausios molekulinės orbitalės pavaizduotos 4.8 pav. Gautos šuolių energijos beveik nesiskiria nuo ankstesnių rezultatų (4.4a,b pav.), tik yra nežymiai paslinktos į mėlynąją spektro pusę, greičiausiai dėl sąveikos su tirpiklio molekulėmis. Pavyzdžiui, *cis*-keto tautomero HOMO orbitalė apima ir vandens molekulių deguonies atomus (4.8b pav., viduryje).

4.3 lentelė. MIEP-4H<sub>2</sub>O supermolekulės sužadintų elektroninių būsenų parametrai įvairiuose molekulės potencinės energijos paviršių taškuose

<i>Forma</i>	<i>S</i> <sub>0</sub> , <i>enol</i>				<i>S</i> <sub>0</sub> , <i>cis-keto</i>			
Nr.	<i>E</i> <sub>t</sub> , eV	<i>f</i> <sub>osc</sub>	Šuolis		<i>E</i> <sub>t</sub> , eV	<i>f</i> <sub>osc</sub>	Šuolis	
1	4,129	0,097	1-1'	$\pi-\pi^*$	3,329	0,125	1-1'	$\pi-\pi^*$
2	4,417	0	3-1'	$n-\pi^*$	3,762	0	2-1'	$n-\pi^*$
3	5,042	0,183	2-1'	$\pi_N-\pi^*$	4,665	0,216	3-1'	$\pi_N-\pi^*$
4	5,266	0	4-1'	H <sub>2</sub> O	4,808	0	4-1'	H <sub>2</sub> O
5	5,743	0,180	1-2'	$\pi-\pi_O^*$	5,136	0	5-1'	H <sub>2</sub> O
<i>Forma</i>	<i>CI (S</i> <sub>0</sub> - <i>S</i> <sub>1</sub> )				<i>S</i> <sub>1</sub> <sup>min</sup>			
Nr.	<i>E</i> <sub>t</sub> , eV	<i>f</i> <sub>osc</sub>	Šuolis		<i>E</i> <sub>t</sub> , eV	<i>f</i> <sub>osc</sub>	Šuolis	
1	0	0	1-1'	$\pi^- - n_N^*$	0,405	0	1-1'	$\pi - n_N^*$
2	1,476	0	2-1'	$n - n_N^*$	1,938	0	2-1'	$n - n_N^*$
3	1,992	0	3-1'	$\pi_N - n_N^*$	2,290	0	3-1'	$\pi_N - n_N^*$
4	2,852	0	4-1'	H <sub>2</sub> O	3,537	0	4-1'	H <sub>2</sub> O
5	3,476	0	5-1'	H <sub>2</sub> O	3,912	0	5-1'	H <sub>2</sub> O



4.8 pav. MIEP-4H<sub>2</sub>O supermolekulės molekulinės orbitalės įvairiuose potencinės energijos paviršių taškuose: a) enol, b) *cis*-keto, c) CI, d)  $S_1^{\min}$

#### 4.7. Sužadavimo relaksacija poliniame tirpiklyje

MIEP-4H<sub>2</sub>O junginio  $S_0$ – $S_1$  būsenų kūginės sankirtos taškas CI ( $d_{\text{CCCN}} = -105,4^\circ$ ) bei  $S_1$  būsenos minimumo taškas  $S_1^{\min}$  ( $d_{\text{CCCN}} = -101,4^\circ$ ) yra panašiose padėtyse kaip ir atskiros molekulės atveju. Šuolio į sužadintą  $S_1$  būseną energija yra mažesnė už reikšmę, gautą naudojant C-PCM tirpiklio modelį. Įmanoma, jog šį skirtumą lemia konkrečių vandens molekulių poveikis MIEP molekulei. Viena vertus, MIEP-4H<sub>2</sub>O junginio HOMO ir LUMO orbitalės yra panašios į skaičiavimų su tirpikliu orbitales ir labiau skiriasi nuo vakuume gautų rezultatų. Be to, abiem tirpiklio įskaitymo būdais gaunama panaši pagrindinės

būsenos  $S_0$  potencinė energija (skirtumas nuo nesužadintos molekulės energijos)  $S_1$  minimumo padėtyje. Tad tirpiklio modeliavimas naudojant kelias prie O-H-N fragmento prijungtas vandens molekules yra palyginamas su C-PCM tirpiklio modelio poveikiu ir kokybiškai nusako svarbiausias tirpiklio – tirpinio sąveikos ypatybes. Antra vertus, MIEP-4H<sub>2</sub>O junginio orbitalės, siejamos su  $S_0$ – $S_1$  sužadinimu, apima vieną iš vandens molekulių (4.8d pav.) ir taip demonstruoja sąveiką, kuri nėra (ir negali būti) stebima kontinuumo modelio atveju.

Ankstesniame skyrelyje buvo minėta, kad skaičiavimų vakuume metu gauti potencinės energijos paviršiai rodo dviejų konkuruojančių sužadinimo relaksacijos kelių egzistavimą. Sužadinimo relaksacija panašiose molekulėse yra išsamiai tyrinėta [178] ir daugeliu atveju nustatytas deformuotos molekulės nespindulinis virsmas per  $S_0$ – $S_1$  būsenų susikirtimo tašką [179]. Nagrinėjant MIEP taip pat randamas minėtas susikirtimo taškas; dar daugiau, reakcijos kelias nuo šio taško iki pradinės *cis*-keto būsenos vakuume yra bebarjeris (pažymėta mėlynais apskritimais 4.5a pav.). Tačiau įskaitant tiesioginę vandens molekulių įtaką,  $S_0$ – $S_1$  susikirtimo taško potencinė energija tampa aukštesnė už sužadintos  $S_1$  būsenos energiją *cis*-keto ir *trans*-keto tautomerus jungiančiame reakcijos kelyje bei  $S_1$  būsenos minimumo energiją. Todėl panašu, jog sąlygos tirpiklyje yra palankesnės sužadinimo relaksacijai per tarpines sužadintas struktūras negu tai prognozuoja skaičiavimų vakuume rezultatai.

Eksperimentiniai MIEP molekulės fotochromizmo tyrimai (pvz., ultrasparčiosios spektroskopijos metodais) šiuo metu nėra žinomi. Tačiau nustatytos MIEP molekulės savybės gerai atitinka eksperimentais gautas kito aromatinio anilo – MS1 – fotocheminių vyksmų ypatybes [160]. MS1 junginio žadinimas šviesa etanolyje generuoja įvairios gyvavimo trukmės tarpines struktūras bei ilgai gyvuojančius fotoproduktus, kurių sugerties bangos ilgis yra 20–30 nm didesnis nei pradinės medžiagos. MIEP-4H<sub>2</sub>O junginio atveju gautos  $S_0$ – $S_1$  šuolio reikšmės pagrindinės būsenos  $S_0$  lokaliuose energijos minimumuose yra 0,28 eV (34 nm) ir 0,42 eV (54 nm) mažesnės už *cis*-keto tautomero žemiausio sužadinimo energiją. Tarp stebimų MS1 fotoproduktų taip pat nėra tokio, kurį

galima būtų priskirti plokščiai *trans*-keto būsenai; šį pastebėjimą patvirtina MIEP pagrindinės būsenos energijos paviršiaus forma (4.5c pav.). MIEP molekulės optinių savybių eksperimentiniai matavimai padėtų iki galo išsiaiškinti šios ir panašių molekulių energijos vyksmų pobūdį. Tačiau sutapimas tarp teoriškai nustatytų ypatybių bei analogiško junginio rezultatų rodo, jog čia aptartas mechanizmas – polinio tirpiklio molekulių sąveika su fotoaktyvia molekule per vandenilinius ryšius, iš esmės pakeičianti pagrindinės elektroninės būsenos energijos paviršių – gali būti naudojamas paaiškinti stebimą fotoproduktų susidarymą ir kituose aromatiniuose aniluose.

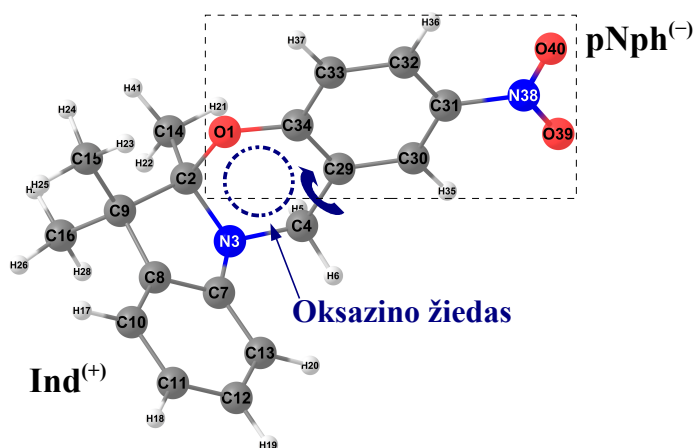
## 5. Indolo-benzoksazino junginio fotochrominės savybės

Fotochrominių medžiagų optinių savybių kitimas dažniausiai yra susijęs su grįžtamais struktūriniais molekulės pokyčiais [3]. Jei tokie pokyčiai apima, pvz., chemiškai aktyvaus molekulės fragmento judėjimą erdvėje arba kontroliuojamos tarpinės struktūros susiformavimą, atskiras medžiagos molekules įmanoma panaudoti kaip itin mažo dydžio detales – molekulinių matmenų elektroninėse grandinėse arba didelio tankio duomenų talpoms [180]. Būtina prielaida tokiems taikymams yra molekulės atsparumas daugeliui sužadavimo-relaksacijos ciklų – savybė, kuria pasižymi spiropiranai [181,182] bei kumarinai [183,184]. Šių grupių molekulės yra sintetamos ir plačiai tiriamos ultraspąrciosios spektroskopijos [185] bei infraraudonųjų spindulių ar branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos [186] būdais, ieškant junginių su tinkamiausiomis taikymui savybėmis.

5a,6-dihidro-12h-indolo[2,1-b][1,3]benzoksazinas (toliau – indolo-benzoksazinas, IB) yra dviejų dalių struktūros fotochrominis junginys, kurio sužadavimas sukelia spartų oksazino žiedo skilimą (5.1 pav.) ir atskirų chromoforinių grupių susiformavimą, stebimą žadinimo–zondavimo spektruose [185,187]. Eksperimentiniai rezultatai preliminariai aiškinami kaip junginio chromoforinių grupių – indolo bei nitrofenolio – sužadavimo dinamikos suma, tačiau pati dinamika yra itin sudėtinga ir nelengvai interpretuojama [185]. Čia aptariamo teorinio tyrimo tikslas buvo nustatyti IB junginio bei jo fotochrominių grupių sužadintų elektroninių būsenų struktūrą ir ja remiantis kokybiškai aprašyti junginio evoliuciją po sužadavimo suirus oksazino žiedui. Be to, tyrimo metu buvo palyginti TD-DFT ir pažangaus pirminių principų metodo GMC-QDPT rezultatai. Šio palyginimo priežastis buvo ankstesnis 7-amino-kumarinų sužadintų būsenų tyrimas [184], kurio metu naudojant GMC-QDPT su nedidele aktyviaja erdve gauti rezultatai gerai sutapo su eksperimentais.

## 5.1. Struktūrinis modelis

Siekiant patikrinti atskirų indolo-benzoksazino (IB) junginio grupių įtaką bendros sistemos savybėms, buvo tiriamos **3H-indolo** (Ind), **4-nitrofenolio** (pNph) molekulės bei iš jų sudarytas junginys (5.1 pav.). Junginio formavimosi metu susidaręs oksazino žiedas yra smarkiai deformuotas; modeliavimo metu jis suardomas nutraukiant C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> jungtį (pagal [185]). Tyrimo metu buvo rastos kelios lokalius energijos minimumus atitinkančios struktūros; sužadavimo relaksacija per šias struktūras toliau nagrinėjama naudojant supaprastintą reakcijos koordinatę.



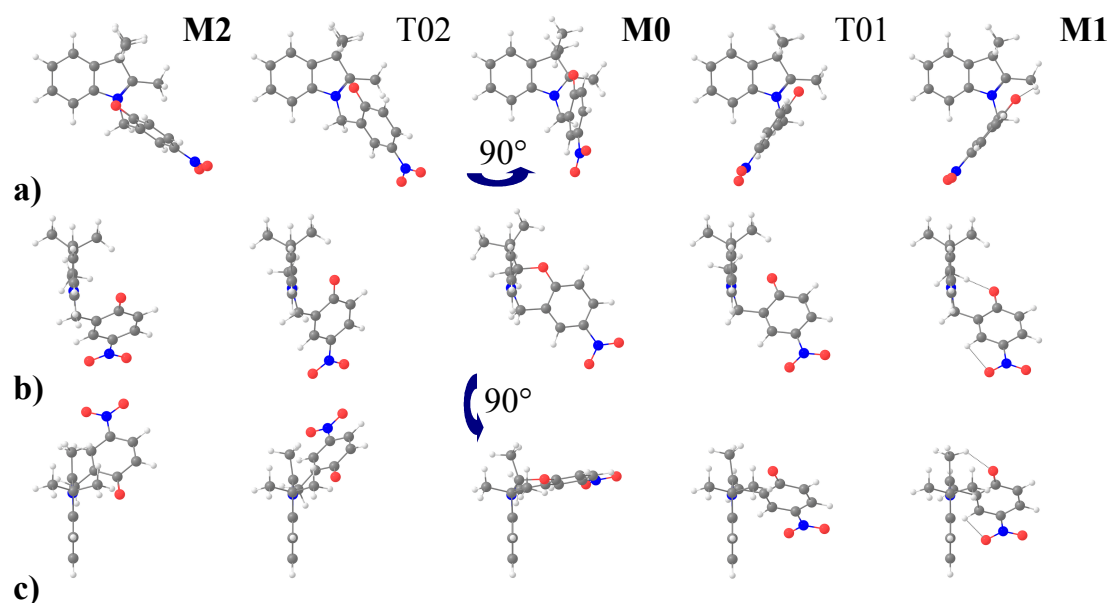
5.1 pav. Indolo-benzoksazino molekulinė struktūra

## 5.2. Skaičiavimų metodai

IB junginio bei jo struktūrinių grupių – teigiamo 3H-indolo (Ind<sup>+</sup>), 4-nitrofenolio (pNph) ir neigiamo 4-nitrofenolio (pNph<sup>-</sup>) – geometrinių parametrų pagrindinėje elektroninėje būsenoje optimizavimas atliktas *Gaussian03* programų paketu (naujausia versija – [7]), naudojant DFT [87,88,162] su B3LYP funkcionalu [94,164] ir 6-311++(2d,p) bazinių funkcijų rinkinį [168,169,188]. Rasti trys pagrindinės būsenos  $S_0$  energijos minimumai, toliau žymimi M0 (pagrindinis minimumas, atitinkantis nesužadintą molekulę), M1 ir



M2 (lokalūs minimumai). Lokalūs minimumai apytikriai atitinka struktūras, gaunamas sukant pNph grupę apie C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtį. Balno taškai tarp M0 ir M1 bei tarp M0 ir M2 minimumus atitinkančių struktūrų gauti *Gaussian03* pakete įdiegtu STQN<sup>x\*</sup> paieškos metodu [189,190]; tekste jie žymimi T01 ir T02. Paminėtų struktūrų grafiniai atvaizdai pateikti 5.2 pav.



5.2 pav. **Indolo-benzoksazino struktūros variantai, atitinkantys įvairius pagrindinės elektroninės būsenos potencinės energijos paviršiaus taškus:**

a) vaizdas į 3H-indolo simetrijos plokštumą, b,c) – statmenos plokštumos

Sužadintų elektroninių būsenų skaičiavimai atlikti pasitelkiant kelis skirtingus metodus: TD-DFT [97,100,165] su LC-BOP funkcionalu [166] ir cc-pVDZ funkcijų baze [42], TD-DFT su tais pačiais parametrais bei poliarizuojamo kontinuumo tirpiklio modeliu [191,192] (pasirinktas tirpiklis – acetonitrilas (MeCN), nes jame buvo atliekami spektrų matavimai [185]) ir neempiriu GMC-QDPT metodu [77,193,194] su cc-pVDZ funkcijų baze. Sužadintų būsenų skaičiavimai atlikti *GAMESS-US* programa [8,9]. TD-DFT skaičiavimų metu gautos 8 žemiausios energijos singuletinės būsenos, GMC-QDPT metodu nagrinėtos 5 žemiausios būsenos. Aktyviają erdvę GMC-QDPT skaičiavimams

x\* angl. *synchronous transit-guided quasi-Newton*

sudarė 5 užimtos ir 4 virtualios molekulinės orbitalės.

Funkcijų bazė sužadintų būsenų skaičiavimams buvo pakeista dėl kelių priežasčių. Pirma, Daningo tipo bazinės funkcijos pasirinktos siekiant panašiu tikslumu tirti tiek pagrindinės, tiek sužadintų būsenų energijas. Antra, prie dviejų sluoksnių (angl. *double-zeta*) bazės grįžta ekonominiais sumetimais. Be to, naudojant platesnį cc-pVTZ bazinių funkcijų rinkinį TD-DFT metodu gautos sužadinimų reikšmės lokaliuose minimumuose buvo gerokai per mažos (dėl to gali būti kalti DFT metodo trūkumai aprašant krūvio pernašos pobūdžio sužadintas būsenas, tačiau šis reiškinys tyrimo metu nebuvo nagrinėtas).

Naudojant pagrindinės elektroninės būsenos struktūrų geometrinius parametrus, *GAMESS-US* programa buvo atlikti vertikalių elektroninių sužadinimų skaičiavimai (TD-DFT / LC-BOP / cc-pVDZ), atitinkantys potencinės energijos paviršiaus taškus dviejų reakcijos koordinačių kryptimis (žr. 5.6 sk.). Naudojant TD-DFT gradientus [195] šia programa taip pat buvo optimizuoti mažiausios energijos sužadintų elektroninių būsenų geometriniai parametrai. Tokiu būdu gauti trys minimumo taškai, pažymėti E2 ( $S_2$  būsenos minimumas), E1a ir E1b ( $S_1$  būsenos minimumai).

### 5.3. IB junginio struktūrinės grupės

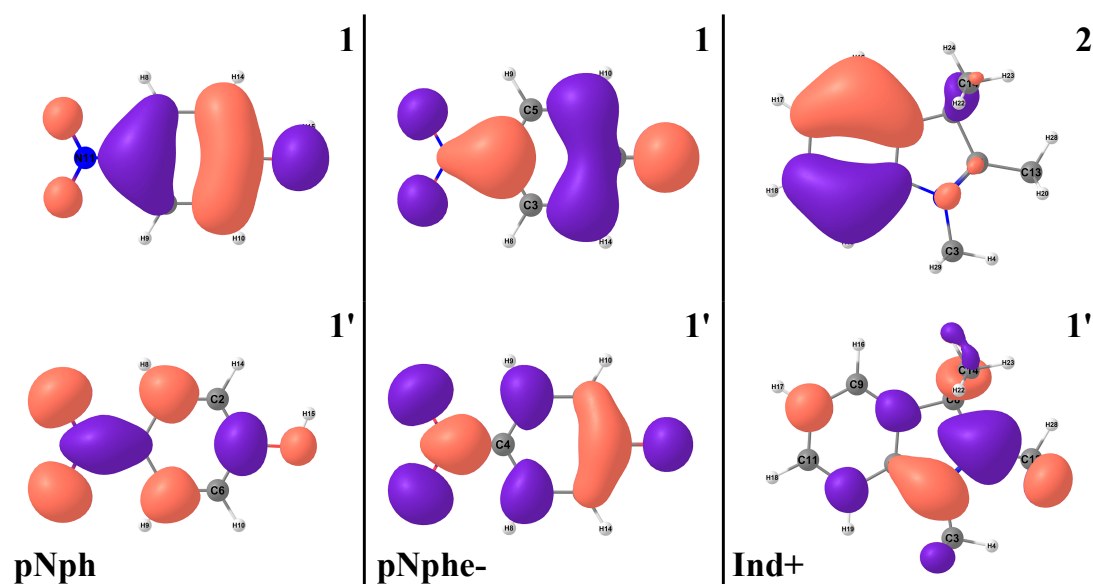
Atomai, priklausantys 4-nitrofenolio (pNph) grupei, 5.1 pav. pažymėti rėmeliu. Atskira molekulė gaunama pakeitus  $C_2$  ir  $C_4$  atomus vandenilio atomais. Jei  $C_2$  atomo vietoje nėra protono, gaunama neigiamo 4-nitrofenolio jono (pNphe-) struktūra. Likę atomai priklauso 3H-indolo (Ind) molekulinei grupei; pakeitus  $C_{29}$  atomą vandenilio atomu, gaunamas teigiamas 3H-indolo jonas (Ind+). Geometrinių parametrų optimizavimo metu gautos pNph bei pNphe-struktūros yra plokščios ( $C_s$  simetrijos). Pašalinus protoną, molekulės struktūra iš esmės nepasikeičia, tačiau dėl krūvio persiskirstymo (5.3 pav.) tarpatominiai atstumai pakinta iki 0,1 Å, o valentiniai kampai – iki 5°. Ind+ molekulė taip pat yra  $C_s$  simetrijos;  $C_{15}$  ir  $C_{16}$  metilo grupės yra išsidėsčiusios abipus pagrindinės

plokštumos. Neutrali Ind molekulė tyrimo metu nebuvo nagrinėta.

Visos trys nagrinėtos grupės mažiausių energijų srityje turi po vieną optiškai aktyvią sužadintą būseną. Išmatuotos [185] ir apskaičiuotos (LC-BOP, cc-pVDZ) būsenų energijos reikšmės pateiktos 5.1 lentelėje, o aktyvų sužadimą atitinkančios molekulinės orbitalės pavaizduotos 5.3 pav. Protono netekimas tik nežymiai pakeičia 4-nitrofenolio orbitalių formą, tačiau smarkiai paveikia molekulės būsenų spektrą: sužadavimo energija sumažėja apie 1 eV.

5.1 lentelė. **IB junginio struktūrinių grupių elektroniniai sužadiniai (eV).**  
Optiškai aktyvūs sužadiniai ( $f_{osc} > 0,1$ ) paryškinti

	<i>Eksperimentas, MeCN</i>								
	[185]			pNph	pNphe-	Ind+			
				<b>4,01</b>	<b>2,99</b>	<b>4,46</b>			
	<i>TD-DFT, vakuume</i>			<i>TD-DFT, MeCN</i>			<i>GMC-QDPT, vakuume</i>		
Nr.	pNph	pNphe-	Ind+	pNph	pNphe-	Ind+	pNph	pNphe-	Ind+
$S_1$	3,925	<b>3,895</b>	<b>4,709</b>	4,037	<b>3,726</b>	<b>4,896</b>	4,214	<b>3,256</b>	4,080
$S_2$	4,458	3,897	5,083	4,551	3,931	5,224	<b>4,916</b>	3,849	<b>4,609</b>
$S_3$	<b>5,072</b>	4,219	5,976	<b>4,719</b>	4,330	<b>6,092</b>	5,716	4,895	5,107



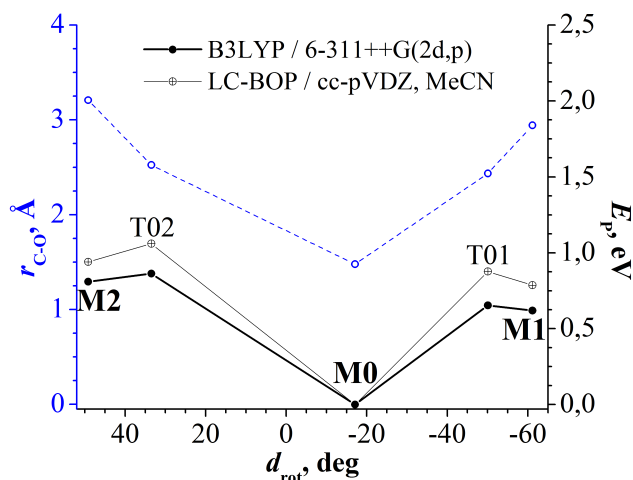
5.3 pav. **IB junginio struktūrinių grupių molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos sužadinius (TD-DFT rezultatai MeCN)**

#### 5.4. Stabilūs IB junginio konformerai

IB junginio konformerų geometrinė struktūra pagrindinėje elektroninėje būsenoje pavaizduota 5.2 pav. Junginio struktūros pagrindinėje elektroninėje būsenoje (M0) geometriniai parametrai iš esmės panašūs į atskirų junginio grupių parametrus. Skirtumai tarp 4-nitrofenolio grupės ir atskiros pNph molekulės pastebimi tik chromoforinių grupių jungties vietoje, jie sudaro daugmaž 0,01 Å ir 1°. Indolo grupės parametrai kiek ženkliiau skiriasi nuo skaičiavimų metu gautos Ind<sup>+</sup> struktūros; didžiausi skirtumai grupių jungties vietoje siekia 0.15 Å ir 9°. Be to, dėl pNph grupės įtakos Ind grupė tampa nesimetriška: C<sub>2</sub> ir C<sub>4</sub> atomai pasislenka iš pagrindinės simetrijos plokštumos, o C<sub>15</sub> ir C<sub>16</sub> metilo grupės pastumiamos nuo pNph grupės. Susijungus chromoforinėms grupėms susiformuoja ir junginiui pavadinimą suteikiantis oksazino žiedas (5.1 pav.).

Pagrindinės elektroninės būsenos energijos minimumus atitinkančios struktūros (M1, M2) ir atitinkami balno taškai (T01, T02) vaizduoja įvairius oksazino žiedo suirimo etapus. Visais atvejais 3H-indolo ir 4-nitrofenolio grupės yra aiškiai atskirtos; jas sieja tik C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtis. Geometriniai struktūrų parametrai minimumų padėtyse skiriasi nedaug ir yra panašūs į atskirų pNphe bei Ind<sup>+</sup> molekulių parametrus. Ženklesnis skirtumas pastebimas tik nagrinėjant C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub>-C<sub>31</sub>-O<sub>38</sub>-N<sub>40</sub> grandinėlių ryšių ilgius, kurie 0,015–0,02 Å skiriasi nuo reikšmių atskiroms grupėms – greičiausiai dėl pokyčių 4-nitrofenolio π sistemoje, prie šios prijungus C<sub>4</sub> atomą. 5.4 pav. parodytos tirtų struktūrų pagrindinės būsenos energijos reikšmės bei atstumas tarp C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> atomų. Šis tarpatominis atstumas uždaro bei suirusio oksazino žiedo formoms labai gerai atitinka ankstesnio IB junginio tyrimo metu gautas 1,47 Å ir 3,07 Å reikšmės [187]. Lokalių minimumų M1 ir M2 potencinė energija M0 atžvilgiu lygi 0,62 eV ir 0,81 eV (B3LYP / 6-311++G(2d,p)), o nuo pagrindinės būsenos minimumo juos skiria nedideli, 0,05–0,1 eV aukščio (kambario temperatūros sąlygomis – 2–4  $k_B T$ ), barjerai. Kadangi barjero aukštis yra palyginamas su temperatūrinių fliuktuacijų energija kambario temperatūroje, po elektroninio

sužadavimo susidare tarpiniai IB junginio konformerai turėtų nesunkiai grįžti į pradinę padėtį su atsinaujinusiu oksazino žiedu.

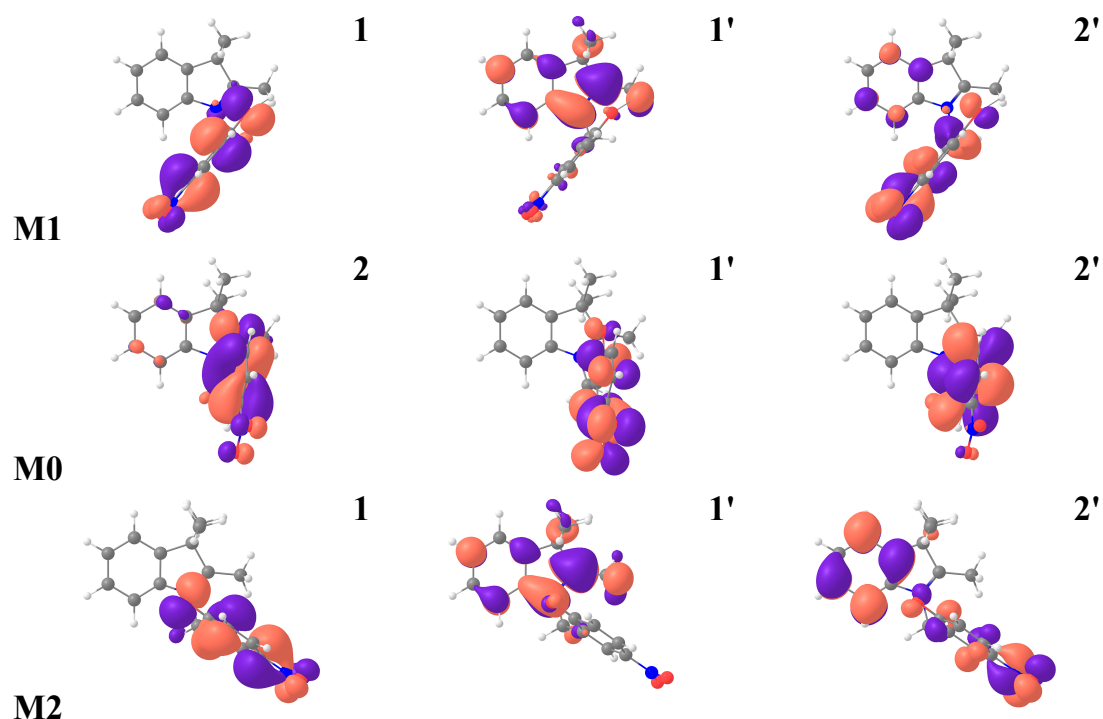


5.4 pav. IB junginio  $C_2-O_1$  atstumas (punktyras) bei pagrindinės būsenos energija (išsitiesinės linijos) kintant sukimo apie  $C_4-C_{29}$  jungtį kampui

Sužadintų būsenų parametrai pagrindinės būsenos energijos minimumų padėtyse apibendrinti 5.2 lentelėje, o sužadinių metu dalyvaujančios molekulinės orbitalės pateiktos 5.5 pav. IB junginio sugertis pagrindinėje būsenoje (4,11 eV) beveik sutampa su pNph grupės sugerties smailės padėtimi (4,01 eV) [185]; šį faktą atspindi ir skaičiavimų rezultatai (TD-DFT – 4,56 eV (IB) ir 4,72 eV (pNph)). Mažiausios energijos optiškai leistinas sužadimas atitinka elektrono šuolį tarp 2 ir 1' molekulinėse orbitalėse, kurios praktiškai sutampa su pNph grupės HOMO ir LUMO orbitalėmis (5.3 pav.). Kita vertus, apskaičiuotos sužadavimo energijos reikšmės M1 ir M2 minimumų padėtyse yra gerokai mažesnės; čia šuolis atitinka krūvio persiskirstymą tarp 4-nitrofenolio ir 3H-indolo grupių (1-1'). pNph grupės sužadimas (1-2') spektre išlieka, tačiau atsiduria aukščiau (5.2 lentelė). Nepaisant to, šio sužadavimo energija sumažėja apie 0,5–0,7 eV; toks poslinkis dera su anksčiau pateiktais 4-nitrofenolio deprotonavimo rezultatais (5.3 sk.).

5.2 lentelė. **IB junginio sužadintų elektroninių būsenų parametrai įvairioms pagrindinės būsenos struktūroms (aktyvūs šuoliai paryškinti)**

<i>TD-DFT, MeCN ir (vakuume)</i>					
<b>Struktūra</b>	<b>Nr.</b>	<b><math>E_t</math>, eV</b>	<b><math>E_p</math>, eV</b>	<b><math>f_{osc}</math></b>	<b>Šuolis</b>
M1	<b><math>S_1</math></b>	3,687 (2,912)	4,473	<b>0,391</b>	<b>1-1'</b>
	$S_2$	4,043 (3,404)	4,829	0,008	6-1'
	<b><math>S_3</math></b>	4,090 (3,924)	4,876	<b>0,173</b>	<b>1-2'</b>
M0	$S_1$	4,007 (3,907)	4,007	0,000	5-1'
	$S_2$	4,527 (4,447)	4,527	0,013	9-1'
	<b><math>S_3</math></b>	4,560 (4,840)	4,560	<b>0,466</b>	<b>2-1'</b>
M2	<b><math>S_1</math></b>	3,728 (2,668)	4,668	<b>0,162</b>	<b>1-1'</b>
	<b><math>S_2</math></b>	3,842 (3,313)	4,782	<b>0,432</b>	<b>1-2'</b>
	$S_3$	4,051 (3,929)	4,991	0,002	6-1'
<i>GMC-QDPT, vakuume</i>					
<b>Struktūra</b>	<b>Nr.</b>	<b><math>E_t</math>, eV</b>	<b><math>E_p</math>, eV</b>	<b><math>f_{osc}</math></b>	<b>Šuolis</b>
M1	<b><math>S_1</math></b>	2,407	2,774	<b>0,155</b>	<b>1-1'</b>
	<b><math>S_2</math></b>	3,726	4,093	<b>0,313</b>	<b>1-3'</b>
	$S_3$	4,374	4,741	0,002	2-1'
	$S_4$	4,513	4,880	0,030	4-1'
M0	$S_1$	3,756	3,756	0,046	1-3'
	$S_2$	3,865	3,865	0,008	4-1'
	<b><math>S_3</math></b>	4,298	4,298	<b>0,167</b>	<b>2-1'</b>
	$S_4$	4,566	4,566	0,003	1-1'
M2	$S_1$	2,219	2,726	0,020	1-1'
	<b><math>S_2</math></b>	3,613	4,120	<b>0,440</b>	<b>1-3'</b>
	<b><math>S_3</math></b>	4,283	4,790	<b>0,159</b>	<b>4-1'</b>
	$S_4$	4,367	4,874	0,039	2-1'



5.5 pav. Indolo-benzoksazino molekulinės orbitalės, atitinkančios žemiausius elektroninius sužadinius iš pagrindinės būsenos energijos minimumo M0 ir lokalių minimumų M1, M2

### 5.5. IB junginio molekulinė struktūra sužadintoje elektroninėje būsenoje

Iš 5.2 lentelės matyti, jog IB junginio sugertis atitinka sužadimą į  $S_3$  būseną ( $S_1$  ir  $S_2$  būsenos yra optiškai neaktyvios, o banginės funkcijos pobūdis neatitinka eksperimentų metu stebimo pNph grupės sužadavimo). Tačiau skaičiavimų metu rastas šios būsenos energijos minimumas praktiškai sutampa su pradine uždaro žiedo struktūra, todėl tokios būsenos molekulė negali savaime suirti. Nagrinėjant energijos lygmenis aplink stabilias pagrindinės būsenos struktūras nustatyta, jog deformacijos pradžioje optiškai aktyvi tampa  $S_2$  būseną, o lokalių minimumų srityse – jau minėta  $S_1$  (1-1') būseną. Remiantis šiais pastebėjimais buvo optimizuoti šių sužadintų būsenų parametrai, paiešką pradedant nuo balno taškų T01 bei T02, ir rasti trys minimumo taškai, pažymėti E1a, E1b ir E2 (5.6 pav.). E1a yra  $S_1$  būsenos energijos minimumas, kurio

struktūra mažai skiriasi nuo pagrindinės būsenos M1 minimumo; labiausiai keičiasi indolo CH<sub>3</sub> grupių (iki 0,04 Å) ir nitrofenolio NO<sub>2</sub> grupės (iki 0,02 Å) parametrai. E1b yra kitas S<sub>1</sub> būsenos energijos minimumas; šioje padėtyje pNph grupės posūkis apie C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtį yra panašus kaip M2 struktūros atveju, tačiau kiti parametrai skiriasi smarkiau. S<sub>2</sub> būsenos minimumą atitinkančios struktūros E2 indolo grupė beveik nesiskiria nuo M0 struktūros parametru, o pNph grupės parametrai skiriasi iki 0,06 Å. Tad E2 struktūra gali būti palyginama su pagrindinės būsenos struktūra, kurios pNph grupė yra sužadinta; E1a struktūra atitinka M1 energijos minimumą su šalutinių molekulinų grupių pokyčiais; o E1b ir M2 struktūros yra panašios, tačiau negali būti sutapdintos.

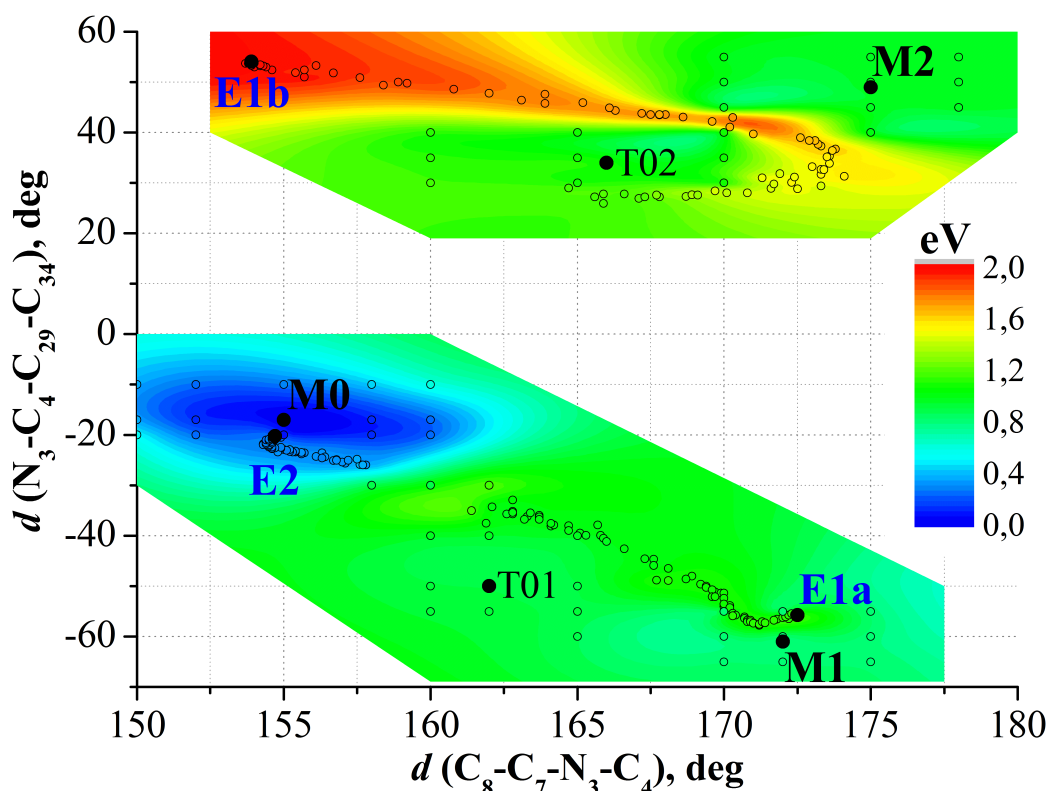
## 5.6. IB junginio potencinės energijos paviršiai

Ankstesniuose skyreliuose buvo pateikti du reakcijos koordinatės, aprašančios IB junginio sužadinimo evoliuciją, variantai – pNph grupės sukimo kampas apie C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtį (5.2 pav.) ir C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> jungties ilgis (5.4 pav.). Abi koordinatės turi savo trūkumų: tarpatominis C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> atstumas neatskiria M1 ir M2 energijos minimumų ir yra tik šalutinis struktūros kitimo parametras, o sukimo kampas neatskiria M2 ir E1b energijos minimumų. Be to, 5.4 sk. minėta, jog suirus oksazino žiedui keičiasi tiek 4-nitrofenolio, tiek 3H-indolo grupių struktūra, todėl šio junginio sužadinimo procesus turėtų vaizdžiau aprašyti dvi reakcijos koordinatės.

5.3 lentelėje pateikti geometriniai parametrai, apibūdinantys IB junginio oksazino žiedą. Du parametrai, kurie gana nuosekliai keičiasi tarp skirtingų struktūrų, yra dvisieniai kampai  $d(N_3-C_4-C_{29}-C_{34})$  (jau nagrinėtas sukimas apie C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtį) ir  $d(C_8-C_7-N_3-C_4)$  (C<sub>4</sub> metilo grupės nuokrypis nuo pagrindinės 3H-indolo simetrijos plokštumos). Pastarasis kampas kaip tik apibūdina 3H-indolo grupės asimetriškumą (plg. 5.2 pav. vidurinę eilę); atskirai molekulei jis lygus 180°. Tad judėjimui potencinės energijos paviršiuose apibūdinti pasirinktos dvi sąlyginės reakcijos koordinatės – 4-nitrofenolio grupės sukimas apie



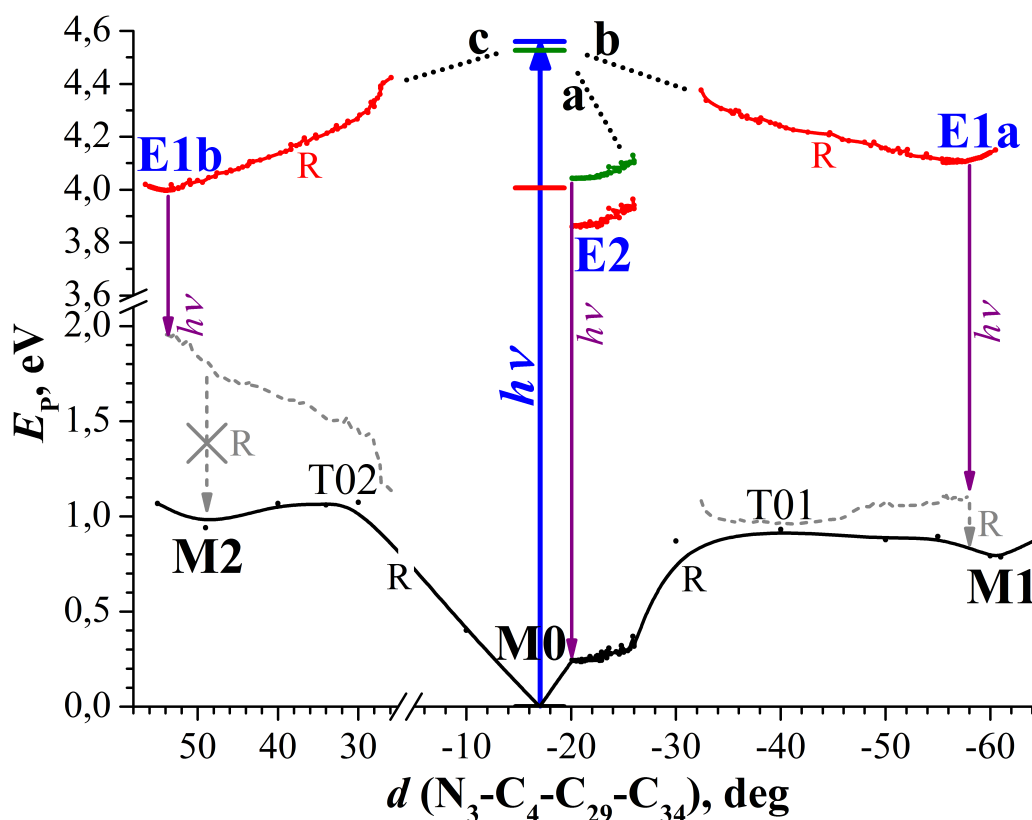
$C_4-C_{29}$  jungtį ir 3H-indolo grupės  $C_s$  simetriją ardanti  $N_3-C_4$  deformacija. Pagrindinės būsenos potencinės energijos paviršius kaip reakcijos koordinacių funkcija [196,197] pavaizduotas 5.6 pav.; apskaičiuotos sužadintų būsenų energijos kreivės virš tokio paviršiaus įvairioms sukimo kampo reikšmėms pateiktos 5.7 pav.



5.6 pav. **IB junginio pagrindinės elektroninės būsenos potencinės energijos paviršius.** Pažymėti ypatingi paviršiaus taškai: pagrindinės būsenos  $S_0$  energijos minimumai M0 (globalus), M1 ir M2 (lokalūs), perėjimo (balno) taškai T01 ir T02, sužadintų būsenų energijos minimumai E1a, E1b ( $S_1$  būseną) ir E2 ( $S_2$  būseną). Paviršiaus sudarymas iš skaičiavimų rezultatus (pažymėtų rutuliukais) atliktas pagal [196,197]

5.3 lentelė. **IB junginio oksazino žiedo geometriniai parametrai įvairiuose potencinės energijos paviršių taškuose.** Kursyvu pažymėti atstumai nurodo nutrauktą cheminį ryšį

	<b>M1</b>	<b>E1a</b>	<b>T01</b>	<b>M0</b>	<b>E2</b>	<b>T02</b>	<b>M2</b>	<b>E1b</b>
$r(\text{O}_1\text{-C}_2)$ , Å	2,943	2,780	2,436	1,479	1,509	2,524	3,209	3,189
$d(\text{C}_8\text{-C}_7\text{-N}_3\text{-C}_4)$ , deg	<b>172,1</b>	<b>172,5</b>	<b>161,9</b>	<b>155,4</b>	<b>154,7</b>	<b>165,6</b>	<b>175,1</b>	<b>153,9</b>
$a(\text{N}_3\text{-C}_4\text{-C}_{29})$ , deg	111,6	110,5	108,6	111,2	110,6	116,0	113,4	108,8
$d(\text{N}_3\text{-C}_4\text{-C}_{29}\text{-C}_{34})$ , deg	<b>-61,1</b>	<b>-55,8</b>	<b>-50,1</b>	<b>-17,1</b>	<b>-20,2</b>	<b>33,5</b>	<b>49,2</b>	<b>54,1</b>
$a(\text{C}_4\text{-C}_{29}\text{-C}_{34})$ , deg	117,8	117,3	118,5	119,0	117,8	120,6	116,9	118,3



5.7 pav. **IB junginio potencinės energijos kreivės ir galimi sužadavimo evoliucijos keliai:** a) relaksacija per E2 struktūrą nesusidarant atskirtų krūvininkų grupėms, b) relaksacija per E1a ir M1 struktūras, c) relaksacija per sužadintos būsenos minimumą E1b. Pastaruoju atveju pagrindinės būsenos minimumo M2 struktūra gali nesusiformuoti

## 5.7. IB junginio sužadavimo relaksacijos keliai

Lyginant indolo-benzoksazino spektrinių matavimų [185] ir teorinių skaičiavimų rezultatus, galima išskirti tokius elektroninio sužadavimo evoliucijos etapus:

1. IB junginio mažiausios energijos sugerties smailę (4,11 eV) iš principo atitinka pNph grupės sugertis (4,01 eV atskirai pNph molekulei [185]). Iš TD-DFT skaičiavimų įskaitant tirpiklį gautos reikšmės lygios atitinkamai 4,72 eV ir 4,56 eV, o 2-1' šuolio molekulinė orbitalių forma patvirtina pNph grupės sužadavimo pobūdį (plg. 5.3 pav.).

2. Per pirmąsias 200 fs po sužadavimo nutrūksta cheminė C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> jungtis ir susiformuoja dalinį krūvį turinti Ind<sup>+</sup> grupė (3,75 eV sugerties smailė). Šį faktą patvirtina apskaičiuoti IB junginio struktūrinių grupių daliniai krūviai, kurie pagrindinės būsenos struktūrai lygūs ±0,18 *e* (elektrono krūvio), o visoms suirusio žiedo struktūroms – apie ±0,5 *e*. Šalia pagrindinės būsenos padėties esančio S<sub>2</sub> būsenos (kuri čia atitinka 4-nitrofenolio sugertį) minimumo E2 apskaičiuota energijos reikšmė yra apie 0,7 eV mažesnė už pradinės sugerties energiją; gali būti, jog dalis šios energijos panaudojama suardyti C<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> jungtį ir inicijuoti tolesnę junginio deformaciją.

3. Eksperimento metu deprotonuota pNphe- grupė (sugerties smailė 2,91 eV) stebima tik po 10–12 ps. Taip vyksta dėl konformacinių pokyčių, reikalingų susiformuoti 4-nitrofenolio grupei su atviru deguonies atomu. Šiuos pokyčius geriausiai apibūdina chromoforinės grupės sukimas apie C<sub>4</sub>-C<sub>29</sub> jungtį (5.2 pav.). Be to, kai kuriais atvejais matomas tik neutralios pNph grupės signalas, t. y. molekulė relaksuoja atgal į pradinę padėtį per E2 būseną (5.7a pav.).

4. Ilgai (>1 ns) gyvuojančius išmatuoto spektro elementus – su tirpiklyje jonizuota pNphe- grupe siejamą 3,2 eV smailę ir plačią sugerties sužadintoje būsenoje juostą – gali paaiškinti lokalių energijos minimumų egzistavimas. Pagrindinės būsenos minimumai M1 ir M2 pasiekiami per sužadintos būsenos struktūras E1a ir E1b (5.7b,c pav.), susidarantis dėl sąveikos tarp Ind<sup>+</sup> ir

pNphe- chromoforinių grupių (5.5 pav. M1, 1-1' šuolis). Lėkštas energijos paviršius minimumų srityje ir neaukšti barjerai sudaro palankias sąlygas junginiui įvairiais keliais dėl šiluminio poveikio grįžti į pradinę padėtį.

Neseniai atlikto indolo-benzoksazino išvestinių junginių eksperimentinio tyrimo rezultatai [198] visiškai atitinka čia pateiktą modelį: stebimas tarpinių suirusio žiedo struktūrų susidarymas per ~100 ps dėl nespindulinių virsmų iš sužadintos būsenos  $S_1$  ir jų termalizacija per > 10 ns, o sudėtingas fs-ps trukmės spektrų pobūdis paaiškinamas sužadinimo relaksacija per trumpai gyvuojančią pagrindinei struktūrai artimą būseną.

## 5.8. GMC-QDPT metodo taikymo analizė

Pagrindinis neempirinių skaičiavimų trūkumas praktiniams taikymams nėra jų tikslumas (pažangūs metodai leidžia įskaityti beveik visą elektronų koreliacijos energiją), bet ypač dideli skaičiavimų resursai, reikalingi tiksliai modeliuoti bent kiek didesnes sistemas. Todėl metodai, kurie mažiausiais kaštais pasiekia geriausių rezultatų, susilaukia ypač didelio dėmesio. GMC-QDPT metodas išnaudoja trikdžių teorijos formalizmą tam, kad sumažintų reikiamą daugiakonfigūracinio skleidinio aktyviąją erdvę, ir kai kuriais atvejais apeina minimalios aktyviosios erdvės ribojimus [184].

Šio tyrimo metu GMC-QDPT metodo aktyviųjų užimtų molekulinėse orbitalėse skaičius (5) buvo mažesnis už teorinį benzeno žiedo  $\pi$  sistemos dydį (6 orbitalės). Nepaisant to, visais atvejais (išskyrus tirpiklyje skaičiuotą neutralią 4-nitrofenolio molekulę) GMC-QDPT metodu gautos vertikalių sužadinimų energijos (5.1, 5.2 lentelės) yra artimesnės eksperimentinėms sugerties reikšmėms negu TD-DFT energijos. Be to, žemiausius sužadinimus atitinkančių GMC-QDPT molekulinėse orbitalėse (kurios čia nepateiktos) pobūdis įvairiose IB junginio padėtyse iš esmės sutampa su TD-DFT metodo rezultatais (5.3, 5.5 pav.). Matyti, jog žemiausių sužadinimų metu dalyvauja tik kelios *molekulinės* orbitalės, kurių panaši forma gaunama tiek tankio funkcionalo,

tiek neempiriu metodu. Šis faktas taip pat rodo, kad aukštesnės eilės sužadimai (kuriuos įskaito GMC-QDPT, bet ne TD-DFT metodas) vyksmams šiame junginyje esminės reikšmės neturi; tokiu atveju TD-DFT metodas tinka nagrinėti sužadintų elektroninių būsenų potencialios energijos paviršius.

## 6. Organinio polimero PBMSi fosforescencija

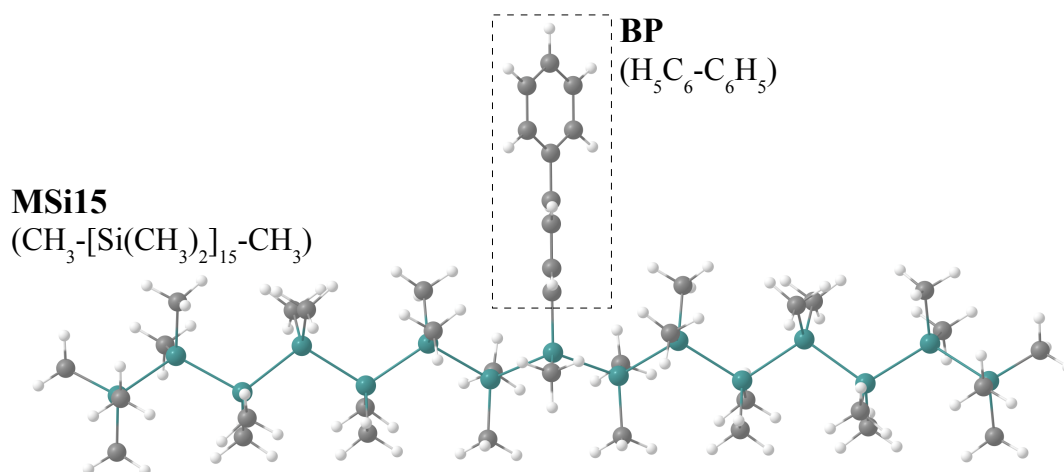
Šiandien populiariausios medžiagos, naudojamos konstruoti organinius šviestukus, dažniausiai pasižymi sustiprinta elektronų sukinio-orbitos sąveika (2.7 sk.), dėl kurios iš dalies tampa leistini nespinduliniai virsmai iš singuletinių sužadintų būsenų į tripletines būsenas bei spinduliuotė iš sužadintos tripletinės būsenos, t. y. fosforescencija [199,200]. Tai atliekama pasitelkiant organinius junginius, suformuotus aplink sunkiųjų metalų atomus, pavyzdžiui, platinos ar iridžio metaloorganinius kompleksus [200,201] bei konjuguotus polimerus su platina [202–204]. Organiniai puslaidininkiai be sunkiųjų atomų paprastai pasižymi ypač silpna ( $10^{-4}$  eilės) fosforescencija [205,206], tad organiniai šviestukai konstruojami įterpiant fosforescuojančius darinius į polimerinę matricą. Siekiant efektyvios energijos pernašos į optiškai aktyvią molekulę ar iš jos, molekulė gali būti patobulinta prijungiant specialias grupes, pavyzdžiui, karbazolius [207]. Pagrindiniai trūkumai, su kuriais taikomasi gaminant šviestukus šiuo būdu, yra ribotas didesnės energijos spindulių praktinis efektyvumas (mėlyno šviestuko problema [208–210]). Todėl siekiama rasti medžiagas, pasižyminčias didesne spinduliuojančios tripletinės būsenos energija ir geresnėmis krūvio atskyrimo bei pernašos savybėmis (pvz., išnaudojant tarp-molekulinę krūvio pernašą [211]).

Neįprastai efektyvi tripletinė spinduliuotė buvo eksperimentais užfiksuota poli[bifenil(metil)sililene] (PBMSi)<sup>[a]</sup>. PBMSi yra  $\sigma$ -konjuguotas polimeras, sudarytas iš centrinės silicio atomų grandinės ir šoninių bifenilo grupių. Išmatuota fosforescencijos kvantinė išeiga polimero plėvelėje siekė 15 %, t. y. buvo palyginama su metaloorganinių kompleksų spinduliuote. Teorinio tyrimo užduotis buvo nustatyti PBMSi polimero sužadintų energijos lygmenų struktūrą ir ja remiantis paaiškinti eksperimentiškai stebimos spinduliuotės kilmę.

[a] A. Kadashchuk, S. Toliautas ir kt., *Baltic Polymer Symposium 2013*.

## 6.1. Sistemos modelis

PBMSi buvo modeliuojamas jungiant pagrindines polimero struktūrinės grupės – metilo grupėmis užbaigtą silicio grandinėlę (**poli[dimetilsililena]**, MSi) ir **bifenilą** (BP), pakeičiant juo metilo grupę grandinės centre. Atliekant preliminarius struktūros bei elektroninio spektro skaičiavimus su skirtingo ilgio grandinėmis buvo nustatytas optimalus grandinės ilgis,  $n = 15$ , kuriam esant modelinio junginio elektroninių būsenų spektro ypatybės kokybiškai atitinka polimero sugerties savybes. Gauto junginio (toliau vadinamo MSi15-BP) molekulinė struktūra pagrindinėje būsenoje  $S_0$  pateikta 6.1 pav.



6.1 pav. MSi15-BP junginio molekulinė struktūra

## 6.2. Skaičiavimų metodai

MSi15-BP junginio bei jo struktūrinių grupių geometriniai parametrai optimizuoti ir sužadintų elektroninių būsenų skaičiavimai atlikti *Gaussian09* programų paketu [7]. Pagrindinės būsenos parametru optimizavimui naudota tankio funkcionalo teorija [87,88,162]; pasirinktas B3LYP funkcionalas [94,164] ir 6-31G(d,p) bazinių funkcijų rinkinys [168,169]. Elektroninių sužadintųjų parametrai gauti naudojant TD-DFT [97,99,163] su tuo pačiu

funkcionalu ir funkcijų baze. Skaičiavimų metu rasta 12 žemiausių sužadintų singuletinių ir 12 tripletinių būsenų. Platesnio bazinių funkcijų rinkinio buvo atsisakyta dėl sistemos dydžio bei griežtai kokybinio „grandinėlių ir šoninės grupės“ modelio, kurio parametrų tolesnis derinimas šiuo atveju būtų betikslis. Be to, krūvio pernašos būsenų panašiuose junginiuose tyrimai neretai apsiriboja dar mažesnėmis funkcijų bazėmis (žr. teorinių tyrimų nuorodas [212]).

Siekiant tiksliau nustatyti elektroninių būsenų banginės funkcijos pobūdį, elektroninio spektro skaičiavimai pakartoti naudojant GMC-QDPT teoriją [77,193,194] su 6-31G(d,p) bazinių funkcijų rinkiniu. Skaičiavimai atlikti *GAMESS-US* programa [8,9]. Daugiakonfigūracinės funkcijos buvo sudaromos naudojant iki ketvirtos eilės sužadinimus, o aktyviajai erdvei pasirinktos 6 užimtos ir 6 virtualios molekulinės orbitalės. Šiuo atveju skaičiuoti 8 žemiausių singuletinių ir 8 tripletinių būsenų parametrai. *GAMESS-US* programa dar buvo atliktas sužadintų būsenų  $S_1$ ,  $S_2$  ir  $T_1$  optimizavimas pagal TD-DFT energijas [195], naudojant LC-BOP funkcionalą [166] ir 6-31G(d,p) funkcijų bazę.

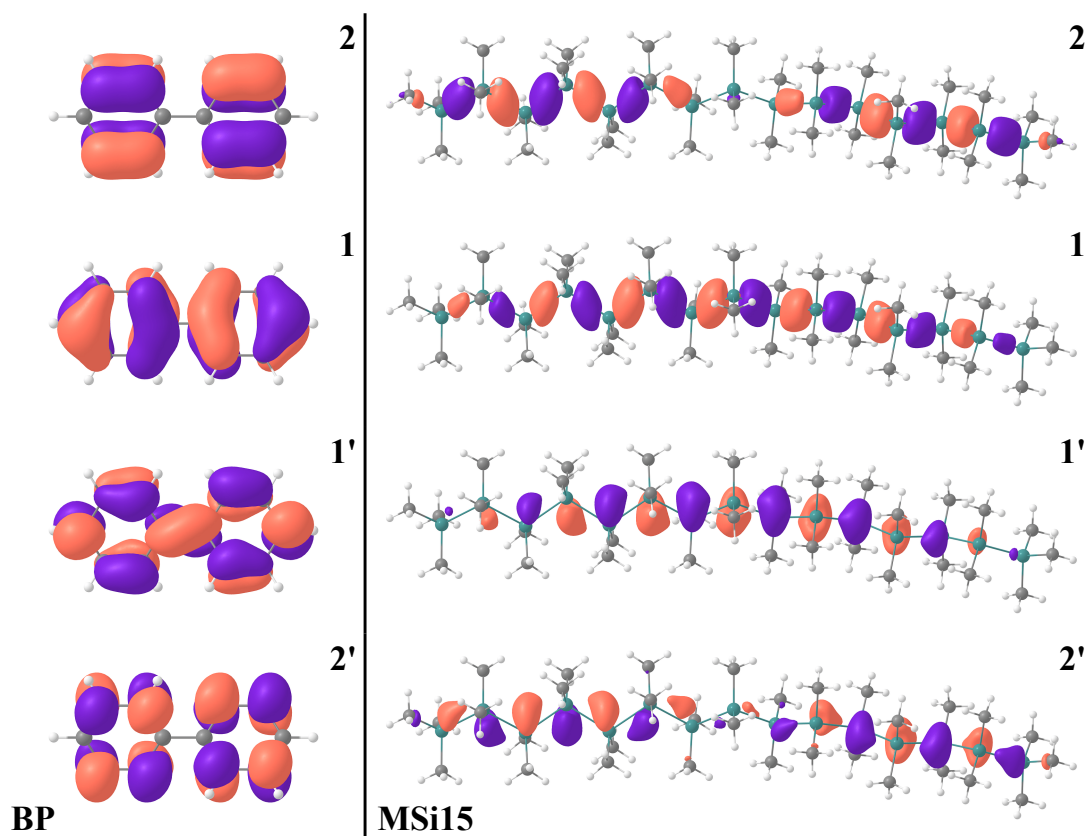
### 6.3. Struktūrinės grupės

Poli[dimetilsilileno] (MSi15) ir bifenilo (BP) grupių elektroninių sužadintų būsenų parametrai pateikti 6.1 lentelėje. BP grupė pasižymi  $D_2$  simetrija; molekulių benzeno žiedai pasukti vienas kito atžvilgiu kampų  $d = 38,43^\circ$ . MSi15 grandinėle yra beveik tiesi, bet aiškios simetrijos metilo grupių atžvilgiu neturi. Abi grupės turi vieną optiškai aktyvią singuletinę sužadintą būseną; BP molekulių sužadinimą atitinka elektrono šuolis tarp  $\pi$ - $\pi^*$  molekulių orbitalių, o Si grandinėlių sugertis apibūdinama  $\sigma$ - $\sigma^*$  šuoliu (6.2 pav.). Abi grupės taip pat turi kelias žemesnės energijos tripletines būsenas.



6.1 lentelė. Bifenilo ir poli[dimetilsilileno] sužadintų elektroninių būsenų parametrai (gauti iš TD-DFT skaičiavimų)

<i>Bifenilas</i>				<i>Poli[dimetilsililenas], n=15</i>			
Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis	Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis
$T_1$	3,310	-	1-1'	$T_1$	3,752	-	1-1'
$T_2$	3,929	-	mišinys	$T_2$	4,043	-	2-1', 1-2'
$T_3$	4,436	-	1-2', 2-1'	$S_1$	<b>4,095</b>	<b>2,722</b>	<b>1-1'</b>
...				...			
$S_1$	5,017	0,000	1-2', 2-1'	$S_2$	4,595	0,000	2-1'
$S_2$	<b>5,030</b>	<b>0,456</b>	<b>1-1'</b>	...			
				$S_3$	4,748	0,000	1-2'



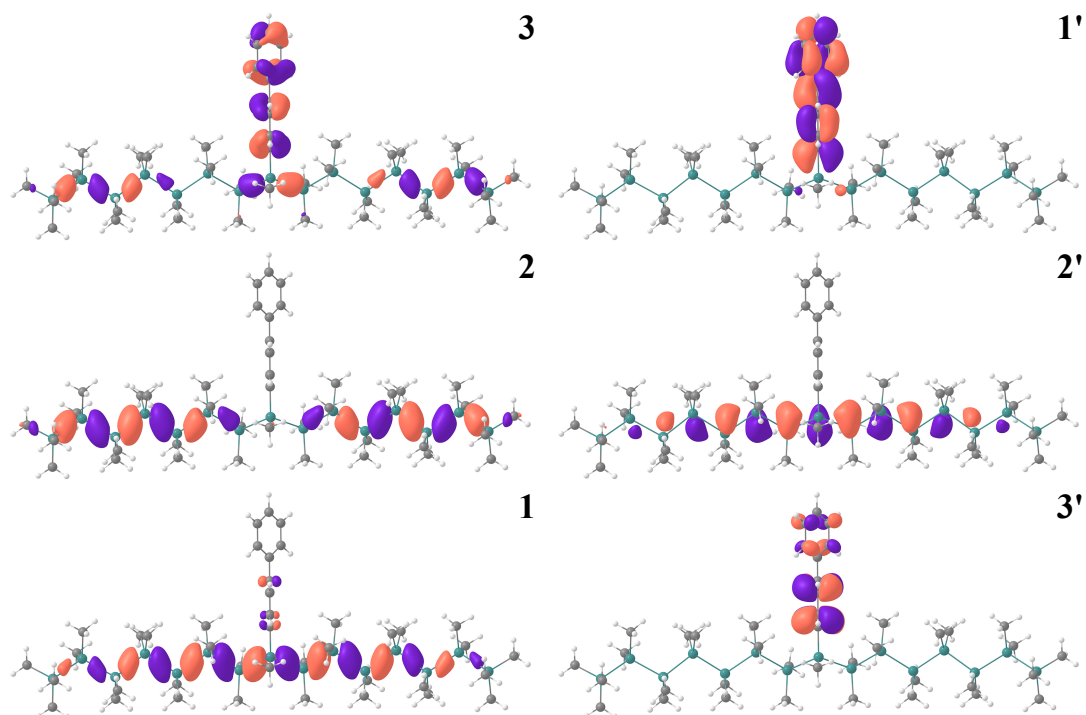
6.2 pav. Bifenilo ir poli[dimetilsilileno] molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos elektroninius sužadinius (TD-DFT rezultatai)

#### 6.4. MSi15-BP sužadintos elektroninės būsenos

MSi15-BP junginio elektroninių sužadintų būsenų parametrai, gauti TD-DFT metodu, yra surašyti 6.2 lentelės kairėje pusėje, o mažiausios energijos sužadinimus atitinkančios molekulinės orbitalės pavaizduotos 6.3 pav. Iš orbitalių formos (plg. 6.2 pav.) nesunku atpažinti atskirų junginio grupių sužadinimų atitikmenis, tačiau matomas ir vienas ryškus skirtumas – žemiausia sužadinta junginio singuletinė būsena,  $S_1 \equiv S^{CT}$  (3,93 eV), yra krūvio pernašos pobūdžio. Ši būsena atitinka krūvio persiskirstymą nuo Si grandinės ant BP grupės ( $\sigma$ - $\pi^*$  šuolis) ir pasižymi nedideliu osciliatoriaus stipriu. Antroji singuletinė būsena,  $S_2 \equiv S^{\sigma-\sigma^*}$  (4,06 eV), yra žemiausia silicio grandinės sugerties būsena ( $\sigma$ - $\sigma^*$ ); sugertį į šią būseną patvirtina tiek didelis būsenos osciliatoriaus stipris, tiek PBMSi sugerties spektras. Dar vienas optiškai aktyvus elektroninis sužadinimas yra į  $S_6 \equiv S^{\pi-\pi^*}$  būseną (4,68 eV), kurią atitinka bifenilo grupės  $\pi$ - $\pi^*$  šuolis. Žemiau pirmosios singuletinės būsenos arba jos aplinkoje yra išsidėsčiusios keturios tripletinės būsenos:  $T_1$  (3,17 eV,  $\pi$ - $\pi^*$ ),  $T_2$  (3,73 eV,  $\sigma$ - $\sigma^*$ ),  $T_3$  (3,81 eV,  $\sigma$ - $\pi^*$ ) ir  $T_4$  (4,02 eV,  $\sigma$ - $\pi^*$ ).

6.2 lentelė. MSi15-BP junginio sužadintų elektroninių būsenų parametrai

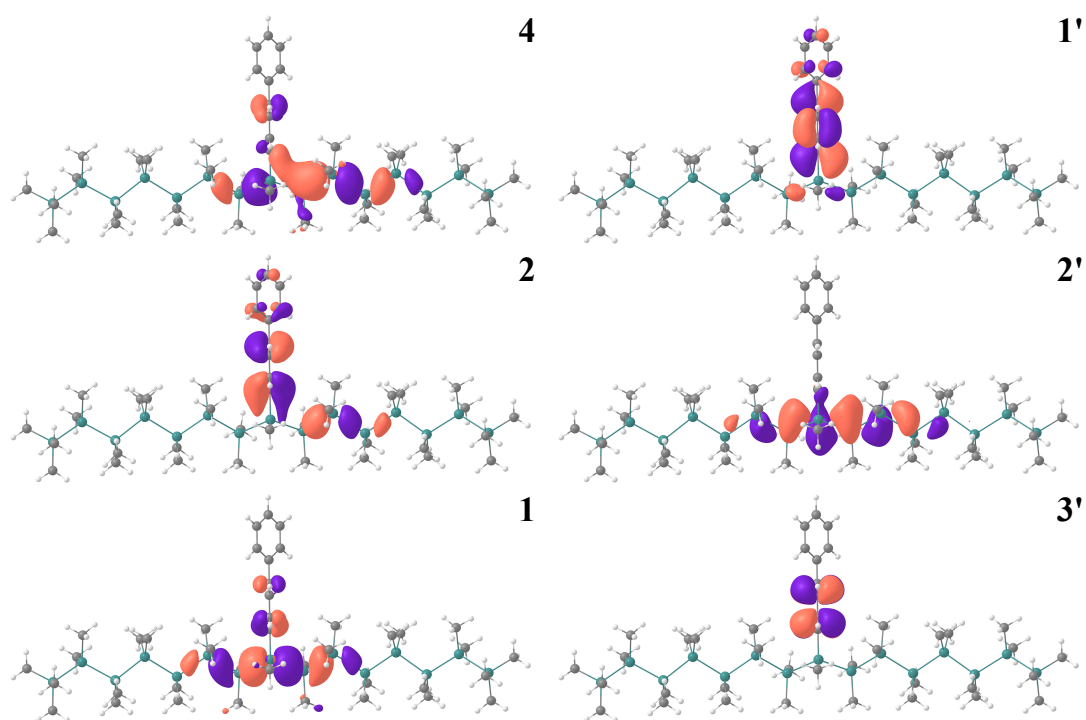
<i>TD-DFT</i>					<i>GMC-QDPT</i>				
Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis		Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis	
$T_1$	3,169	-	3-1'	BP ( $\pi$ - $\pi^*$ )	$T_1$	3,235	-	2-1'	BP ( $\pi$ - $\pi^*$ )
$T_2$	3,726	-	1-2'	Si ( $\sigma$ - $\sigma^*$ )	$T_2$	4,456	-	1-2'	Si ( $\sigma$ - $\sigma^*$ )
$T_3$	3,815	-	1-1'	CT	$S_1$	<b>4,836</b>	<b>0,405</b>	1-1'	CT
$S_1$	<b>3,930</b>	<b>0,113</b>	1-1'	CT	$S_2$	<b>5,530</b>	<b>1,568</b>	1-2'	Si ( $\sigma$ - $\sigma^*$ )
$T_4$	4,019	-	1-1'	CT	$T_3$	5,687	-	1-3'	CT
...					$T_4$	5,925	-	1-3'	CT
$S_2$	<b>4,063</b>	<b>2,510</b>	1-2'	Si ( $\sigma$ - $\sigma^*$ )	...				
...					$S_4$	<b>6,424</b>	<b>0,434</b>	2-1'	BP ( $\pi$ - $\pi^*$ )
$S_6$	<b>4,684</b>	<b>0,281</b>	3-1'	BP ( $\pi$ - $\pi^*$ )					



6.3 pav. MSi15-BP junginio molekulinės orbitalės (TD-DFT rezultatai)

Kadangi nestacionarioji tankio funkcionalo teorija iš esmės įskaito tik vienkartinius sužadinius, buvo atlikti papildomi daugiakonfigūracine teorija paremti skaičiavimai, siekiant išsiaiškinti aukštesnės eilės sužadinių konfigūracijų indėlį sužadintoms būsenoms. MSi15-BP junginio elektroninių sužadintų būsenų parametrai, gauti naudojant GMC-QDPT metodą, pateikti 6.2 lentelės dešinėje pusėje, o mažiausios energijos sužadiniuose dalyvaujančios molekulinės orbitalės pavaizduotos 6.4 pav. Rezultatai parodo trūkumus, atsirandančius dėl parinktos ribotos aktyviosios erdvės: sužadintų būsenų energijos yra kur kas aukštesnės nei eksperimento metu bei iš TD-DFT skaičiavimų gautos reikšmės. Papildomą tripletinių būsenų nustatymo paklaidą sukelia konfigūracijų, sudarytų iš singuletinių būsenų, naudojimas abiejų tipų būsenų GMC-QDPT skaičiavimams (tai esamos algoritmo realizacijos trūkumas). Nepaisant šių trūkumų, singuletinių bei tripletinių būsenų išsidėstymas TD-DFT ir GMC-QDPT atvejais sutampa, o žemiausius sužadinius atitinkančios molekulinės orbitalės yra palyginamos su TD-DFT orbitalėmis (6.3 pav.), todėl galima

teigti, kad skaičiavimais nustatytas elektroninių būsenų pobūdis yra vienodas ir TD-DFT metodas yra tinkamas šio junginio sužadintų būsenų parametrus skaičiuoti. Daugiakonfigūracinio metodo atveju silicio elektronų orbitalės taip pat yra labiau lokalizuotos ties šonine grupe; šis rezultatas yra artimesnis realiai sistemai, kurioje šoninės grupės išsidėsčiusios tankiau nei modeliniame junginyje [213,214]. Galiausiai pagal analogiškų skaičiavimų metu gautų dipolinių šuolių momentų reikšmes nustatyta  $S_1$  būsenos gyvavimo trukmė – 0,89 ns – labai gerai atitinka eksperimentais gaunamą PBMSi polimero fluorescencijos gyvavimo trukmę (1,2 ns), kuri panašaus pobūdžio medžiagoms nėra įprasta (analogiškam PMPSi polimerui stebėta gyvavimo trukmė lygi 80 ps [215]).



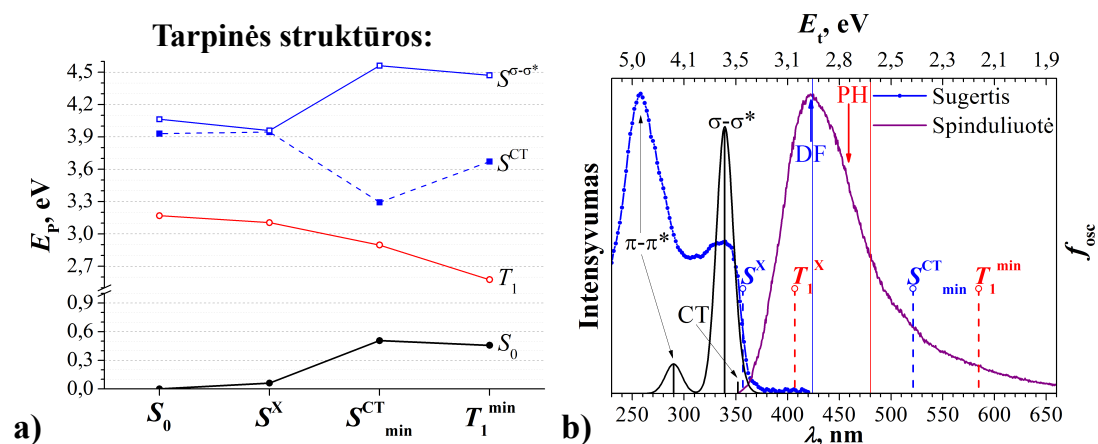
6.4 pav. Daugiakonfigūraciniu metodu optimizuotos MSi15-BP junginio molekulinės orbitalės (gautos iš GMC-QDPT skaičiavimų)

## 6.5. Krūvio pernašos būsenos ir energijos virsmai

Elektroninė krūvio pernašos būsenos MSi15-BP junginyje patvirtina prielaidas apie analogišką PBMSi polimero būseną, daromas remiantis polimero fluorescencijos spektrais. Kita vertus, gautame MSi15-BP junginio spektre  $S_1$  būsenos yra nedaug (0,13 eV) žemesnė už junginio sugerties ( $S^{\sigma-\sigma^*}$  būsenos) energiją. Viena pagrindinių prielaidų medžiagoje egzistuoti krūvio pernašos būsenai yra energetinis naudingumas – naujoji būsenos privalo būti žemesnės energijos nei sužadintos krūvininkų donoro ir akceptorios būsenos. Todėl modelinio junginio  $S_1$  būsenos krūvio pernašos pobūdį ir stabilumą derėtų papildomai argumentuoti remiantis kitais rezultatais. Pirma,  $S_1$  būsenos struktūros optimizavimo metu minėtos būsenos iš tiesų prasiskiria labiau (6.5a pav.). Antra, elektroninių būsenų skaičiavimai vakuume neįskaito krūvio atskyrimo (susidariusio elektrinio dipolio) sukeltų papildomų aplinkos pokyčių, todėl skaičiavimai linkę perdėti krūvio pernašos būsenų energiją labiau nei įprastų sužadintų būsenų. Trečia, MSi15-BP junginio molekulinės orbitalės yra pakitusios, lyginant jas su atskirų struktūrinių grupių molekulinėmis orbitalėmis: HOMO orbitalė (kuri atitinka silicio grandinės  $\sigma$  orbitalę) iš dalies apima bifenilo grupę. Tai rodo dalinį krūvio persiskirstymą nesužadintame junginyje, palengvinantį krūvio pernašos procesą sužadavimo metu. Polisisililenai tokiam procesui tinka labiau nei anglies pagrindu sudaryti  $\sigma$ -konjuguoti polimerai (pvz., polistirenas ar polietilenas), nes jų optinės savybės labiau primena  $\pi$ -konjuguotas sistemas [216].

Energijos kreivės, gaunamos optimizuojant įvairias sužadintas MSi15-BP junginio būsenas, pateiktos 6.5a pav. Relaksuodama iš sugerties taško,  $S^{\sigma-\sigma^*}$  būsenoje esanti sistema netrukus (mažai keičiantis tiek energijai, tiek geometrijai) pasiekia  $S^{\sigma-\sigma^*}$  ir  $S^{\text{CT}}$  būsenų susikirtimo tašką  $S^{\text{X}}$ . Tolesnio optimizavimo metu gaunamos  $S^{\text{CT}}$  ir  $T_1$  būsenų minimumų energijos atitinkamai lygios 2,79 eV (445 nm) ir 2,12 eV (585 nm). Šios reikšmės, ypač  $T_1$  būsenos energija, jau yra per mažos, lyginant jas su eksperimentinių spektrų fluorescencijos

ir fosforescencijos smailėmis. Taip gali būti dėl dviejų priežasčių. Pirma, reali polimero struktūra apriboja funkcinio segmento (čia modeliuojamo kaip MSi15-BP junginys) relaksaciją. Antra, yra žinoma, jog konjuguoto polimero segmento reorganizacijos energija dėl struktūros pokyčių yra atvirkščiai proporcinga sistemos ilgiui; turint omeny, kad tipinis PBMSi polimero ilgis yra 40–50 Si atomų, 15 atomų modelis taip pat greičiausiai pervertina struktūrinės relaksacijos poveikį. 6.5b pav. pateikti PBMSi junginio sugerties bei liuminescencijos spektrai ir pažymėtos apskaičiuotos elektroninių būsenų energijos. Sutapatinus pirmojo sugerties maksimumo ir  $S^{\sigma-\sigma^*}$  būsenos padėtis, ribinės  $S^{CT}$  būsenos energijos gerai atitinka ir uždelstos fluorescencijos spektrą. (Sutapimas su fosforescencijos spektriniu dėmeniu yra prastesnis dėl aukščiau minėtų priežasčių.) Tad pateikti rezultatai demonstruoja, jog gauti MSi15-BP junginio elektroninių būsenų spektrai kokybiškai teisingai nusako PBMSi sugerties bei liuminescencijos pobūdį.



6.5 pav. MSi15-BP junginio elektroniniai energijos lygmenys:

- reikšmės tarpinės sužadintos būsenas atitinkančiose molekulos padėtyse,
- palyginimas su eksperimentiniais spektrais. Padėčių žymėjimai:  $S_0$  – pagrindinės būsenos struktūra,  $S^X$  –  $S^{\sigma-\sigma^*}$  ir  $S^{CT}$  būsenų sankirtos taškas,  $S^{CT}_{min}$  ir  $T_1^{min}$  – optimizuotos atitinkamų būsenų struktūros. b) paveiksle singuletiniai lygmenys (juodi ir mėlyni vertikalūs brūkšniai) per 0,41 eV paslinkti į mažesnių energijų pusę – tokiu būdu sutapatinamas  $\sigma-\sigma^*$  sužadinimas

## 6.6. Sužadavimo relaksacijos modelis

Rezultatai, gauti iš MSi15-BP junginio sužadintų elektroninių būsenų skaičiavimų, leidžia paaiškinti daugelį eksperimentais stebimų PBMSi polimero savybių:

1. Mažiausios energijos sugerties maksimumą (340 nm) atitinka šuolis į  $S^{\sigma-\sigma^*}$  būseną, t. y. polimero silicio grandinėlių sužadimas. Aukštesnių energijų srityje (258 nm) stebimas sugerties maksimumas atsiranda dėl bifenido šoninės grupės sužadavimo ( $S^{\pi-\pi^*}$  būseną).

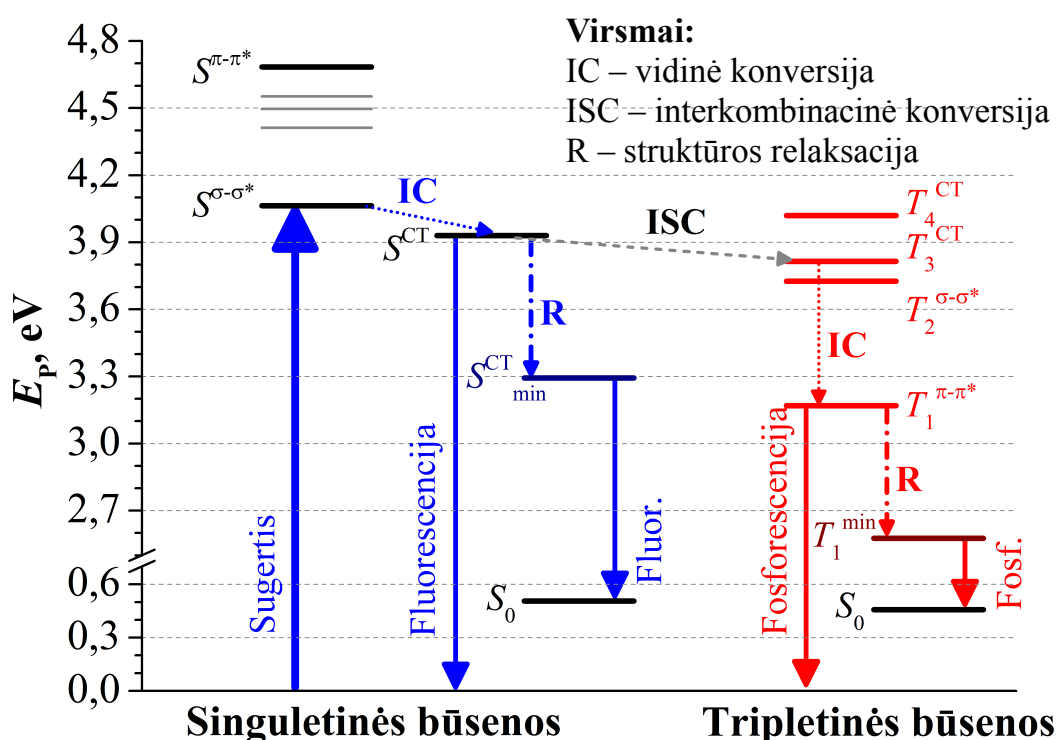
2. Pradinis PBMSi fluorescencijos maksimumas (364 nm), būdingas analogiškiems silicio junginiams [217,218], per kelias ps nunyksta ir išryškėja mažesnių energijų pusėn paslinktas spektras su maksimumu ties 416 nm. Skaičiavimai rodo, jog šį maksimumą atitinka spinduliuotė iš krūvio pernašos būsenos (tarp Si grandinėlių ir bifenido grupės)  $S^{CT}$ . Sparčią konversiją tarp būsenų užtikrina potencialinės energijos paviršiuje netoli sugerties taško esantis  $S^{\sigma-\sigma^*}$  ir  $S^{CT}$  būsenų susikirtimo taškas  $S^X$ .

3. Žemų temperatūrų spektruose stebimos fosforescencijos (460 nm) priežastis yra spinduliuotė iš  $T_1$  būsenos, lokalizuotos ties bifenido grupe. Kitos tripletinės būsenos yra aukščiau, todėl bifenido spinduliuotė polimere nėra slopinama. Fosforescenciją vis dar gali slopinti išorinės priemaišos; tai gali būti priežastis, dėl kurios ši spinduliuotė nestebima esant aukštesnei temperatūrai.

4. Krūvio pernašos būsenos padėtis šiame polimere lemia ir neįprastai didelį fosforescencijos efektyvumą. Iš skaičiavimų rezultatų matyti, jog pradinis skirtumas tarp singuletinės ir tripletinės krūvio pernašos būsenų ( $S_1$  ir  $T_3$ ) lygus  $3,93 - 3,81 = 0,12$  eV (6.2 lentelė). Šis skirtumas yra gerokai mažesnis negu panašių krūvio atskyrimo būsenų organiniuose puslaidininkiuose skirtumai (išmatuotos reikšmės lygios  $\sim 0,7$  eV [219]). Neseniai stebėti itin spartūs nespinduliniai virsmai CuPC:PCBM mišinyje [220] aiškinami *tarpmolekulinių* poliaronų porų susidarymu (ir vėlesne rekombinacija) medžiagoje, dėl kurio

susilpnėja Kulono sąveika ir jos nulemtas energijos tarpas tarp singuletinės bei tripletinės krūvio atskyrimo būsenų. Krūvio pernašos būseną PBMSi polimere  $S^{CT}$  galima laikyti savotiška *vidujmolekuline* poliaronų pora; šiuo atveju nedidelis skirtumas tarp energijos lygmenų labai padidina efektyvaus nespindulinio virsmo tarp skirtingo multipletiškumo būsenų galimybę [220]. Tolesnės poliaronų rekombinacijos atitikmuo čia būtų  $T_3 \rightarrow T_1$  relaksacija. Faktą, kad tokio pobūdžio efektyvi spinduliuotė stebima PBMSi, bet ne daugelyje kitų analogiškų polimerų, galima paaiškinti palankiu  $S^{CT}$  ir  $T^{CT}$  būsenų išsidėstymu ( $\Delta E_{ST} > 0$ ), kuris vėlgi nėra įprastas [212,221].

Galutinė sužadavimo relaksacijos MSi15-BP junginyje schema pateikta 6.6 pav. Ji leidžia kokybiškai paaiškinti efektyvios fosforescencijos PBMSi polimere kilmę ir nurodo svarbiausias ypatybes, būtinas našių organinių spinduolių (be metalų priemaišų) kūrimui, t. y. krūvio pernašos būseną bei jos padėtį kitų sistemos būsenų atžvilgiu.



6.6 pav. Sužadinto MSi15-BP junginio energijos virsmų schema



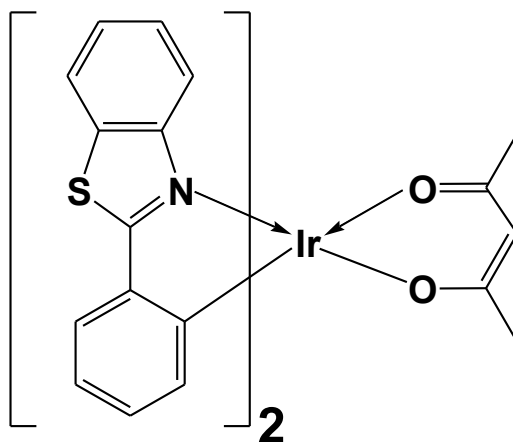
## 7. Metaloorganinio Ir komplekso fosforescencija

Kaip minėta ankstesnio skyriaus įžangoje, didžiausia pažanga organinių šviestukų kūrimo srityje yra pasiekta naudojant daugiasluoksnes schemas [222–224], kuriose emiterio vaidmenį atlieka fosforescuojantys metaloorganiniai junginiai [199]. Tripletinės medžiagos būsenos yra efektyviau (negu singuletinės) užpildomos išoriniuose šviestuko sluoksniuose generuotais krūvininkais [224,225], o našią spinduliuotę iš šių būsenų, t. y. fosforescenciją, užtikrina pereinamųjų metalų – iridžio, platinos, rubidžio ir kt. [226–228] – savybės. Procesų metaloorganiniuose kompleksuose teorinis kvantinis našumas gali siekti 100 % [229,230]. Be to, įvairūs kompleksai gali spinduliuoti viso regimojo spektro šviesą [231]. Vis dėlto, nepaisant gausių eksperimentinių ir teorinių tyrimų, organinių šviestukų technologija dar nėra pasiekusi ribinio efektyvumo [232].

Bene daugiausia tyrimų šiandien atliekama su metaloorganiniais iridžio junginiais, nes jie pasižymi intensyvia spinduliuote kambario temperatūros sąlygomis [201] bei ilgai gyvuojančiais sužadimais [233]. Kita vertus, gyvavimo trukmė sukelia ir techninių sunkumų, nes spinduliuotė iš grynos medžiagos tokiu atveju slopsta dėl galimos sužadimų anihiliacijos [234]. Todėl kuriant emiterio sluoksnį metalo kompleksai paprastai kombinuojami su stabiliais krūvininkus pernešančiais organiniais junginiais, pavyzdžiui, fluoretais [235–237] bei karbazoliais [238,239]. Šiame skyriuje aprašomas molekulinio komplekso iš iridžio bei dviejų vienodų ligandų, bis(2-fenilbenzotiazolio)-iridžio-acetilacetonato ((pbt)<sub>2</sub>Ir(acac)), elektroninių sužadintų būsenų teorinis tyrimas.

## 7.1. Struktūrinis modelis

Cheminė  $(\text{pbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$  junginio struktūra pateikta 7.1 pav. Centrinį iridžio atomą supa ir su juo ryšius sudaro du **2-fenilbenzotiazolio** (pbt) ligandai bei **acetilacetono** (acac) tiltelis. Reikia pastebėti, kad tikrasis organinių grupių išsidėstymas apie iridžio atomą yra labiau komplikuoatas nei 7.1 pav. Pirma, bandant gauti chemiškai stabilią struktūrą visos grupės atsiduria skirtingose plokštumose. Antra, 7.1 pav. struktūra yra nevienareikšmė pbt ligandų tarpusavio padėties atžvilgiu. Trečia, reikia atsižvelgti į **karbazolių** grupių prijungimą prie ligandų. Optimalios struktūros paieška aptarta 7.4 sk.



7.1 pav.  $(\text{pbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$  junginio cheminė struktūra

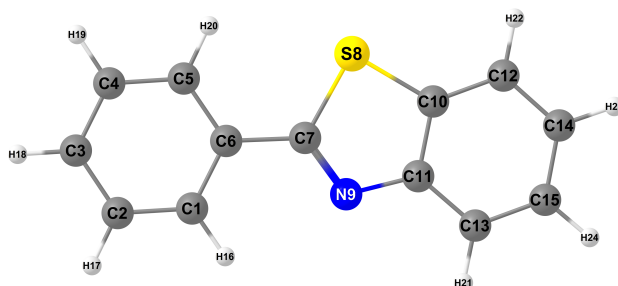
## 7.2. Skaičiavimų metodai

Šiame skyriuje aptariami skaičiavimai atlikti *Gaussian03* (naujausia versija – [7]) paketu, taikant DFT [87,88,162] ir TD-DFT [97,99,163] metodus su B3LYP funkcionalu [94,164]. Atskiro pbt ligando struktūrai bei elektroniniams spektrams nustatyti buvo palyginti keli bazinių funkcijų rinkiniai, įskaitant 6-311++G(2d,p) [168,169,188]; gauti ligando geometriniai parametrai 6-31G(d) ir 6-311++G(2d,p) bazėse beveik nesiskyrė, o elektroninių būsenų spektras išliko panašios formos, tik esant didesniai bazinių funkcijų skaičiui

kiek pasislinko į mažesnių energijų pusę. Atsižvelgus į šiuos rezultatus, visi junginiai toliau buvo nagrinėjami naudojant 6-31G(d) bazines funkcijas, o iridžio atomui naudota efektinio potencialo lanl2DZ funkcijų bazė [120–122,240]. Tokia bazinių funkcijų kombinacija yra įprasta metaloorganinių junginių teoriniams tyrimams [241–243].

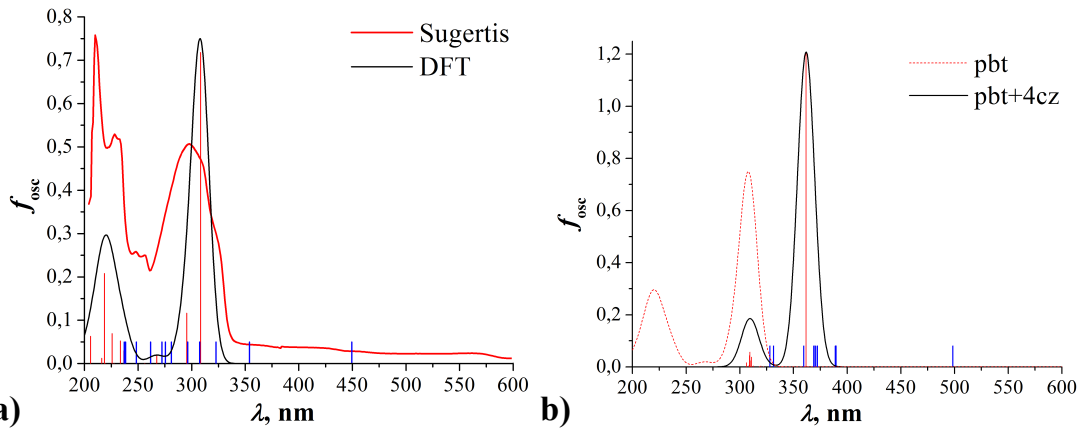
(pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso fotoprocesų – elektroninio sužadavimo ir fosforescencijos – ypatybės modeliuotos optimizuojant komplekso struktūrą pagrindinėje singuletinėje (*S*<sub>0</sub>) ir žemiausioje tripletinėje (*T*<sub>1</sub>) būsenose. Gautų struktūrų TD-DFT skaičiavimų metu buvo nagrinėjamos 12 žemiausių singuletinių ir 12 tripletinių būsenų. Eksperimentams naudojamo tirpiklio, tetrahidrofurano (THF), įtaka visais atvejais įskaityta naudojant IEF-PCM kontinuumo modelį [108].

### 7.3. pbt ligando struktūra ir elektroninis spektras



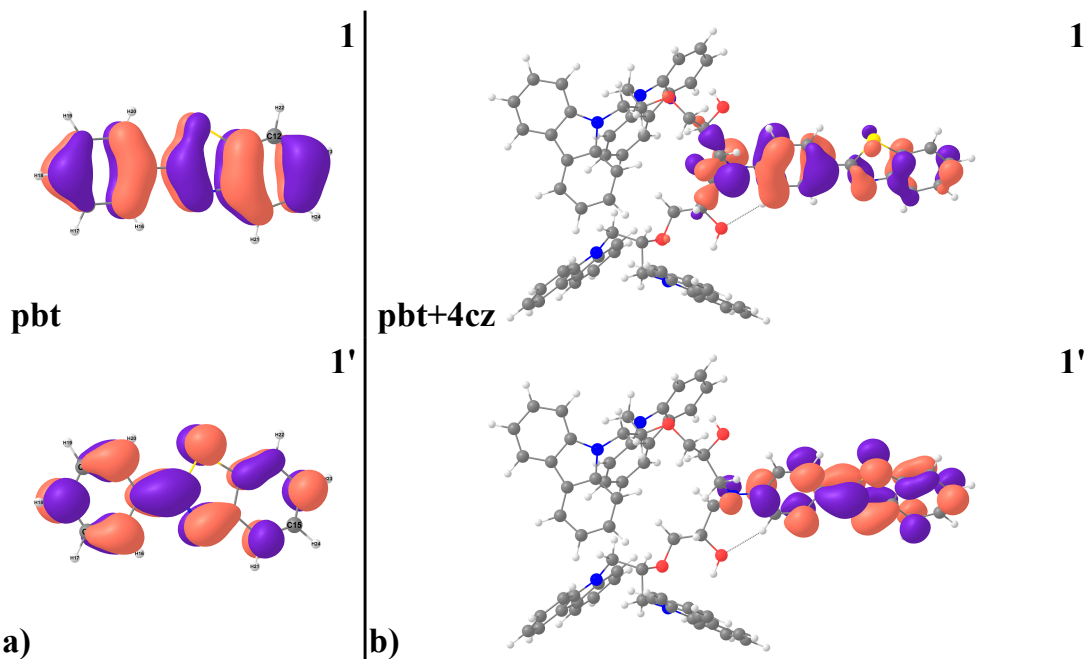
7.2 pav. 2-fenilbenzotiazolio molekulinė struktūra

Gauta molekulinė pbt ligando pagrindinės būsenos struktūra pavaizduota 7.2 pav.; šioje būsenoje molekulė yra plokščia (*C*<sub>s</sub> simetrijos). Ligando sugerties spektras pateiktas 7.3a pav. Jame galima išskirti dvi smailes ties 308 nm ir 219 nm, kurių pozicijos apytikriai sutampa su išmatuoto sugerties spektro maksimumais (raudona linija 7.3a pav.). Mažiausios energijos (dešiniąją) smailę atitinka elektrono šuolis tarp HOMO ir LUMO orbitalių, kurių forma parodyta 7.4a pav.



7.3 pav. 2-fenilbenzotiazolio sugerties spektras:

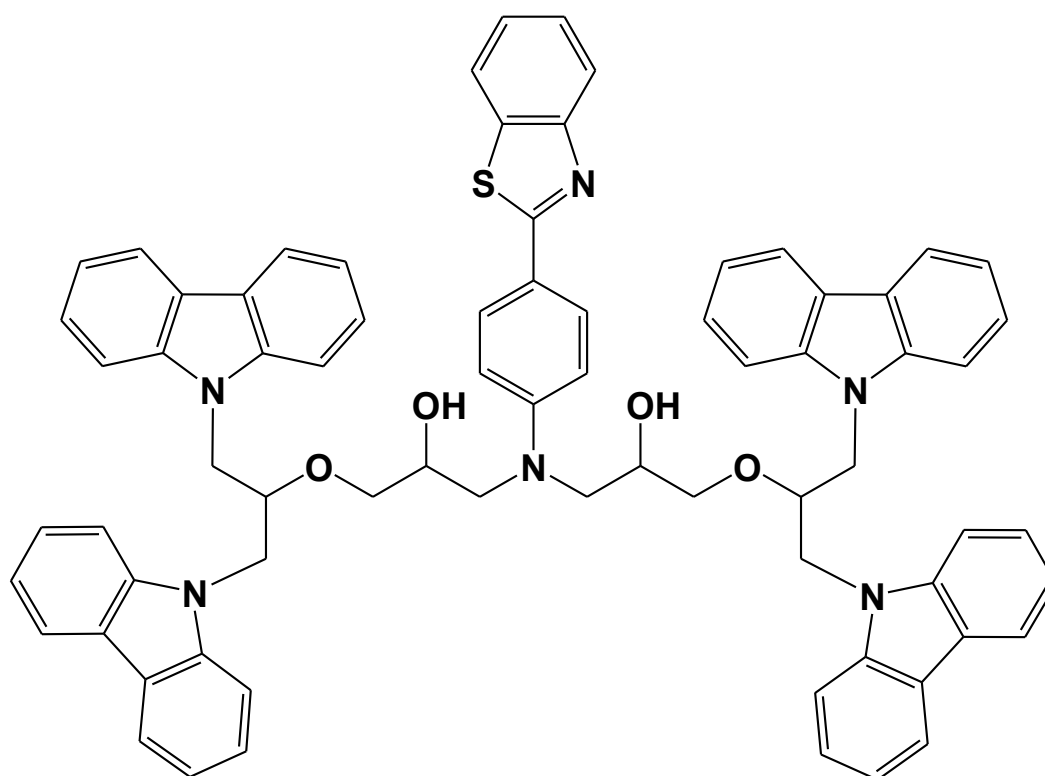
a) atskiras ligandas, b) su prijungtomis karbazolių grupėmis. Raudonais brūkšneliais pažymėtos singuletinių būsenų padėtys ir intensyvumai, mėlynais brūkšneliais – tripletinių būsenų padėtys



7.4 pav. 2-fenilbenzotiazolio žemiausio sužadavimo molekulinės orbitalės:

a) atskiras ligandas, b) su prijungtomis karbazolių grupėmis

Siekiant įvertinti stabilizuojančios medžiagos poveikį fotoaktyviajam kompleksui organiniame šviestuke, atskirai buvo modeliuotas pbt ligandas su prijungtomis karbazolių grupėmis. Ligando su 4 karbazoliais cheminė struktūra pavaizduota 7.5 pav., optimalios energijos molekulinė struktūra – 7.4b pav., o iš skaičiavimų gautas teorinis sugerties spektras pateiktas 7.3b pav. Pirmoji spektro smailė šiuo atveju yra ryškesnė ir pasislinkusi į ilgųjų bangų pusę (362 nm). Šio poslinkio priežastis yra dėl amino grupės prijungimo padidėjusi ligando  $\pi$  sistema (7.4b pav.). Kita vertus, iš molekulinė orbitalių formos akivaizdu, jog karbazolių grupės žemiausio ligando sužadavimo metu nedalyvauja; jos taip pat beveik nepakeičia pbt ligando struktūros (plg. geometrinius parametrus 7.1 lentelėje). Todėl karbazolių grupės greičiausiai neturi žymesnės įtakos į  $(pbt)_2Ir(acac)$  kompleksą transportuoto sužadavimo tolesnei eigai.



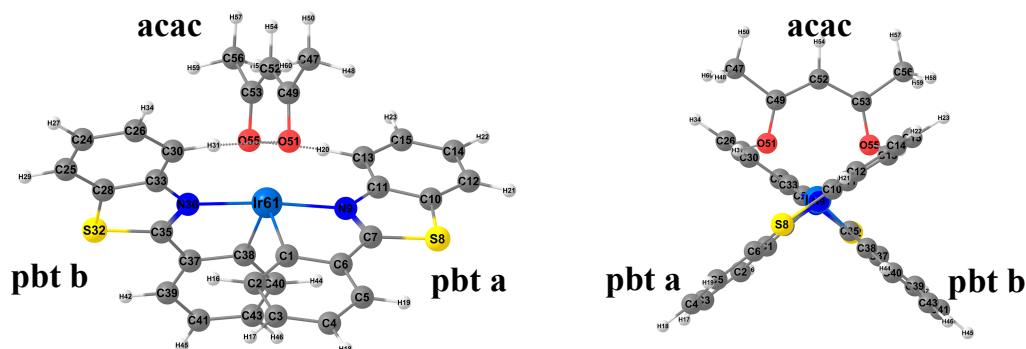
7.5 pav. 2-fenilbenzotiazolio ir 4 karbazolių komplekso cheminė struktūra

### 7.1 lentelė. Apskaičiuoti 2-fenilbenzotiazolio struktūriniai parametrai

	<i>Atskirai</i>		<i>S<sub>0</sub> struktūra</i>		<i>T<sub>1</sub> struktūra</i>	
	<b>pbt</b>	<b>pbt+4cz</b>	<b>pbt a</b>	<b>pbt b</b>	<b>pbt a</b>	<b>pbt b</b>
$r(C_{10}-S_8)$ , Å	1,7517	1,7522	1,7599	1,7604	1,7718	1,7592
$r(C_7-S_8)$ , Å	1,7905	1,7994	1,7512	1,7521	1,7724	1,7488
$r(C_7-N_9)$ , Å	1,3006	1,3009	1,3264	1,3270	1,4091	1,3245
$r(C_7-C_6)$ , Å	1,4696	1,4596	1,4422	1,4418	1,3880	1,4457
$r(C_1-C_6)$ , Å	1,4076	1,4079	1,4266	1,4267	1,4668	1,4249
$a(N_9-C_7-S_8)$ , deg	114,69	114,47	114,20	114,17	112,75	114,26

### 7.4. (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso molekulinė struktūra

Kaip minėta 7.1 sk., realus ligandų išdėstymas apie centrinį iridžio atomą yra gana sudėtingas. Preliminarus tyrimo metu nustatyta, jog stabilios yra tos struktūros, kuriose šeši atomai, sudarantys ryšius su iridžio atomu, yra išsidėstę daugmaž oktaedro viršūnėse. Kadangi acetilacetono tiltelis užima du gretimus oktaedro centrinės plokštumos kampus, pbt ligandai atsiduria statmenose plokštumose. Tokią struktūrą patvirtina kiti panašių junginių teoriniai tyrimai [244]. Tačiau ši struktūra nevienareikšmė – galimi trys skirtingi pbt ligandų tarpusavio išdėstymai, kuriuos atitinka abiejų ligandų, vieno ligando arba nė vieno iš ligandų azoto atomai likusiuose oktaedro centrinės plokštumos kampuose. Nors visų trijų variantų apskaičiuotos pilnutinės energijos stebėtinai panašios, toliau nagrinėjamas tik mažiausios energijos kompleksas; jo ligandų azoto atomai yra priešingose oktaedro viršūnėse. Pasirinkto komplekso molekulinė struktūra pavaizduota 7.6 pav.



7.6 pav. (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso molekulinė struktūra

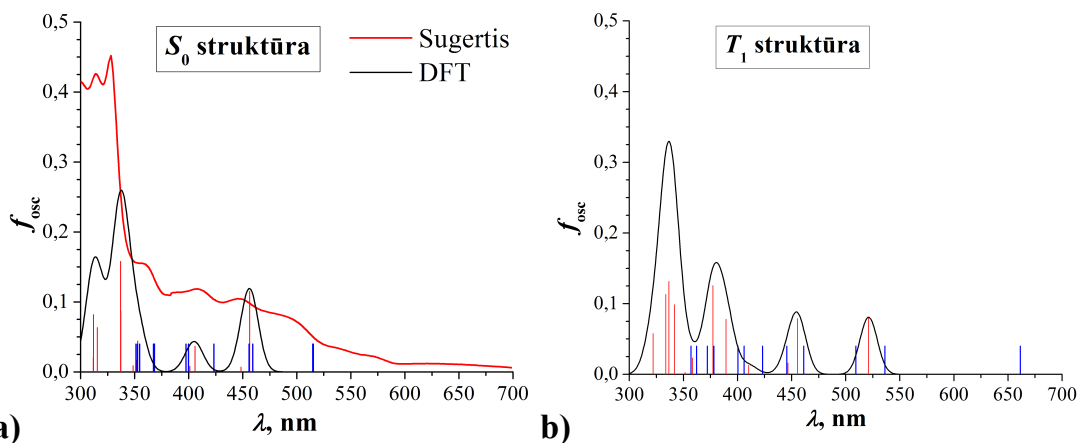
Kaip matyti iš 7.1 lentelės, pbt ligandai „a“ ir „b“ komplekse šiek tiek deformuojasi – ryšių ilgiai pakinta 0,01–0,03 Å nuo atskiro ligando reikšmių. Be to, ligando žiedai nukrypsta per 3–5° nuo simetrijos plokštumos. Kita vertus, abiejų ligandų struktūra komplekso viduje bei skirtinguose energijos paviršių taškuose ( $S_0$  ir  $T_1$ ) išlieka labai panaši. Išimtis yra vienas iš  $T_1$  struktūros ligandų (7.6 pav. pažymėtas „a“), kurio ryšių ilgiai apie  $N_9$  atomą pakinta 0,04–0,08 Å, o  $N_9-C_7-S_8$  kampas sumažėja 1,5°. Analogiškas išvadas galima padaryti ir nagrinėjant bendro komplekso struktūrą (7.2 lentelė): optimizuotų  $S_0$  ir  $T_1$  būsenų parametrai yra itin panašūs, o didžiausi skirtumai (iki 0,05 Å ir 2°) stebimi srityje apie „a“ ligando azoto atomą. Tokie rezultatai gerokai skiriasi nuo mažų organinių molekulių atvejų, kur struktūriniai pokyčiai yra esminė sužadavimo proceso dalis.

7.2 lentelė.  $(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso geometriniai parametrai

	$S_0$ (THF)	$T_1$ (THF)	$S_0$ vakuume	$T_1$ vakuume
$r(Ir-O_{51}), \text{Å}$	2,2024	2,2017	2,2016	2,2036
$r(Ir-O_{55}), \text{Å}$	2,2000	2,2031	2,2016	2,2052
$r(Ir-C_{38}), \text{Å}$	2,0091	2,0124	2,0092	2,0109
$r(Ir-N_{36}), \text{Å}$	2,0831	2,1076	2,0825	2,1062
$r(Ir-C_1), \text{Å}$	2,0102	1,9898	2,0093	1,988
$r(Ir-N_9), \text{Å}$	2,0849	2,0362	2,0825	2,0382
$a(O_{51}-Ir-O_{55}), \text{deg}$	86,30	85,95	86,18	85,79
$a(C_{38}-Ir-N_{36}), \text{deg}$	79,92	80,02	79,95	80,02
$a(C_1-Ir-N_9), \text{deg}$	79,94	81,97	79,95	81,94
$a(N_9-Ir-O_{51}), \text{deg}$	84,90	86,20	85,41	85,94

### 7.5. pbt-Ir-acac komplekso sužadintos elektroninės būsenos

$(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso sugerties spektrai  $S_0$  ir  $T_1$  minimumų padėtyse pavaizduoti 7.7 pav. Spektrai iš esmės skiriasi nuo atskiro ligando spektro ir mažiausių energijų srityje turi kelias neryškias smailes. Pagrindinės būsenos atveju šios smailės neblogai sutampa su matavimų rezultatais (7.7a pav.), o  $T_1$  būsenoje spektras yra panašus, tik pasislinkęs į ilgujų bangų pusę (7.7b pav.).



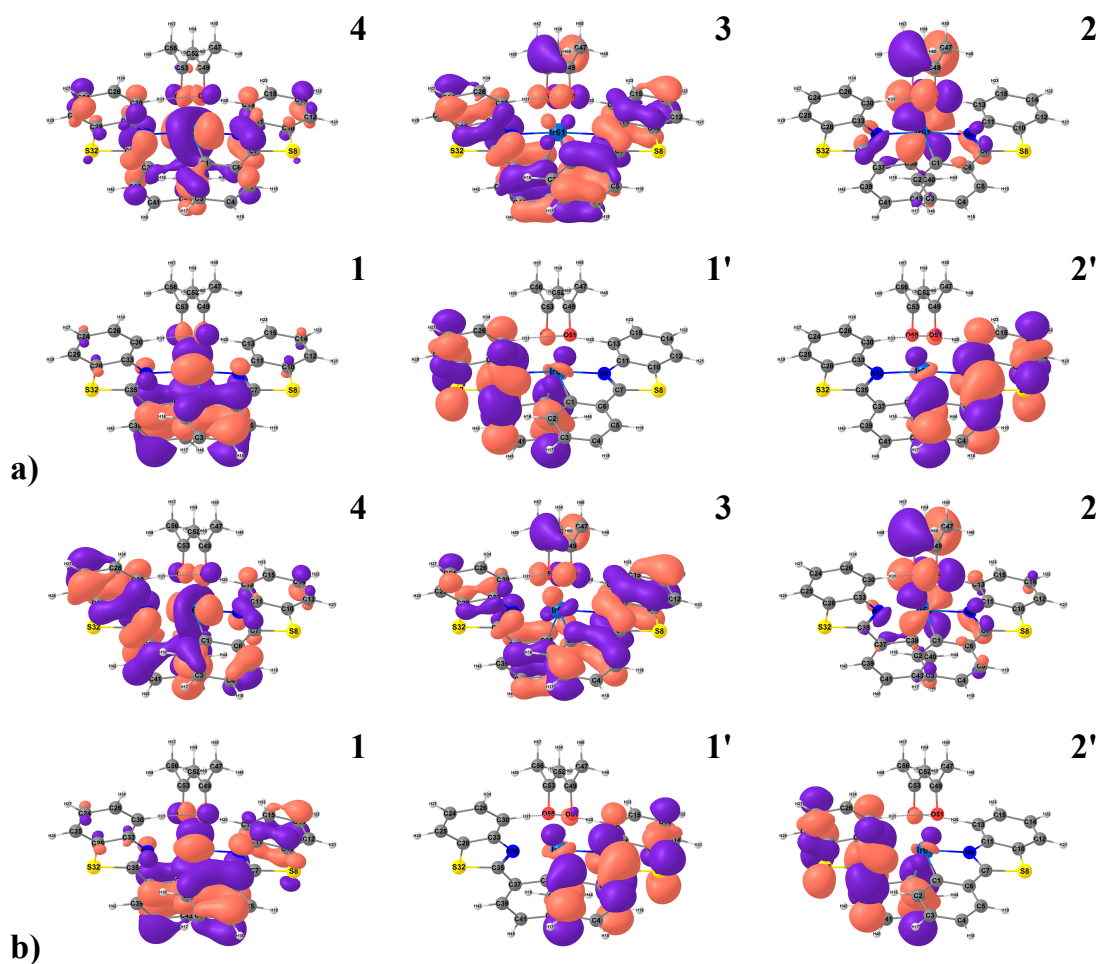
7.7 pav. **(pbt)<sub>2</sub>Ir(acac)** komplekso sugerties spektrai: a)  $S_0$  struktūra, b)  $T_1$  struktūra. Raudonais brūkšneliais pažymėtos singuletinių būsenų padėtys ir intensyvumai, mėlynais brūkšneliais – tripletinių būsenų padėtys

Mažiausios energijos sužadinių parametrai komplekso  $S_0$  ir  $T_1$  padėtyse pateikti 7.3 lentelėje, o sužadinius atitinkančios molekulinės orbitalės parodytos 7.8 pav. Pirmąjį  $S_0$  struktūros sužadimą ( tiek singuletinį, tiek tripletinį) galima kokybiškai aprašyti HOMO-LUMO elektrono šuoliu, tik dėl komplekso simetriškumo dvi žemiausios energijos laisvos orbitalės – ir atitinkamai dvi žemiausios sužadintos būsenos – yra beveik išsigimusios. Iš molekulinėse orbitalių formos matyti, jog sužadavimo metu krūvininkai persiskirsto nuo abiejų benzotiazolio žiedų (bei iridžio) ant vieno iš ligandų (7.8a pav.); tai patvirtina ir skirtuminio elektronų tankio tarp  $S_0$  ir  $S_1$  būsenų skaičiavimai. Aukščiau esančios optiškai aktyvios ( $f_{osc} > 0,01$ ) sužadintos būsenos atitinka krūvio persiskirstymą, apimančią visą kompleksą (7.8a pav. 3-1', 3-2').



7.3 lentelė.  $(\text{pbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$  komplekso aktyvių sužadintų būsenų parametrai

$S_0$ struktūra				$T_1$ struktūra			
Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis	Nr.	$E_t$ , eV	$f_{osc}$	Šuolis
$T_1$	2,406	-	1-1' (3-1')	$T_1$	1,874	-	1-1' (2-1')
$T_2$	2,408	-	1-2' (3-2')	$T_2$	2,313	-	2-1' (1-1')
$S_1$	2,716	0,115	1-1', 1-2'	$S_1$	2,379	0,081	1-1'
$S_2$	2,765	0,007	1-1', 1-2'	$S_2$	2,723	0,079	(2-1') 1-2'
$S_8$	3,679	0,087	3-1' (3-2')	$S_5$	3,184	0,078	4-1' (3-1')
$S_9$	3,679	0,158	(3-1') 3-2'	$S_6$	3,287	0,126	(4-1') 3-1'
				$S_7$	3,459	0,023	(4-2') 3-2'
				$S_9$	3,628	0,099	4-2' (3-2')



7.8 pav.  $(\text{pbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$  komplekso molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos sužadintas būsenas: a)  $S_0$  struktūra, b)  $T_1$  struktūra

$T_1$  struktūros sužadinių parametrų didžiausią įtaką turi „a“ ligando geometriniai pokyčiai, kurie suardo komplekso simetriją (plg. 7.8a,b pav. 1 orbitale). Dėl šios priežasties išsiskiria žemiausių singuletinių ir tripletinių būsenų energijos; gautas  $S_1$  (1-1') ir  $S_2$  (1-2') būsenas  $T_1$  struktūrai skiria 0,34 eV tarpas, o  $T_1$  (1-1') ir  $T_3$  (1-2') būsenas – 0,56 eV. Pastaruoju atveju žemesnė  $T_2$  (2-1') būsena, esanti 0,44 eV aukščiau už  $T_1$  būseną, jau nėra pastarosios būsenos simetrinis atitikmuo. Minėti tarpai atsiranda būtent dėl  $S_1$  ir  $T_1$  būsenų energijos sumažėjimo transformuojantis „a“ ligandui; antroji iš simetrinių būsenų lieka buvusioje padėtyje ( $S_2$  būsenos šuolio energija pakinta nuo 2,76 eV iki 2,72 eV,  $T_2$  būsenos – nuo 2,41 eV iki 2,43 eV).

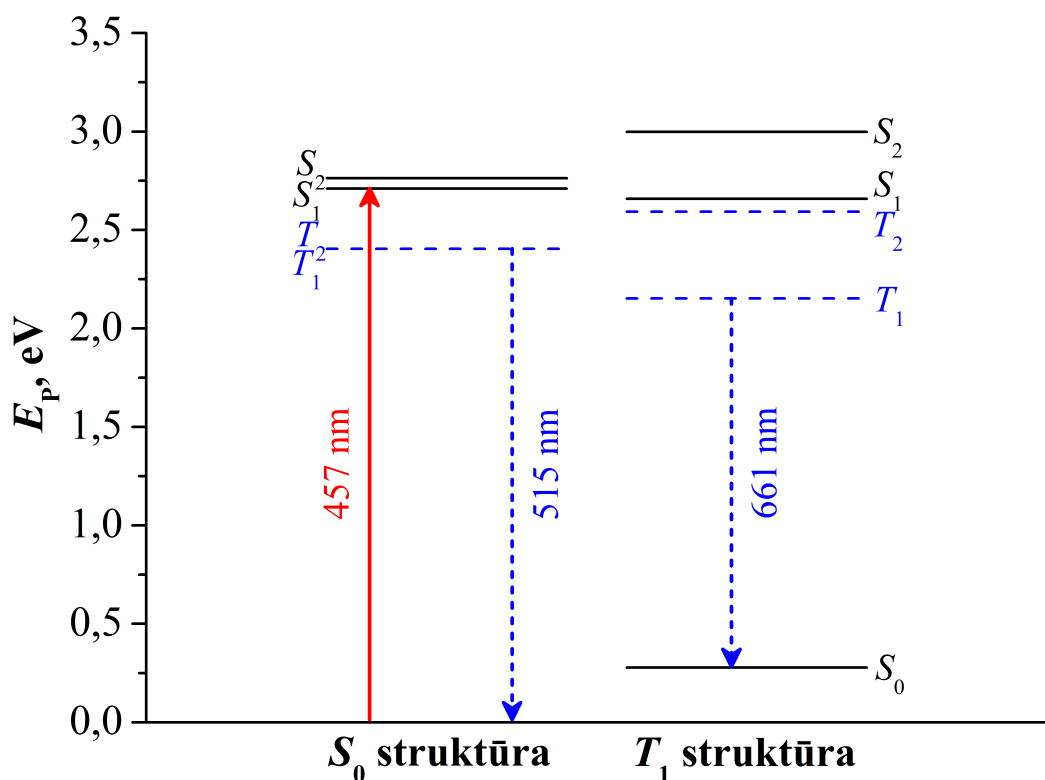
#### 7.6. (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso sugertis ir fosforescencija

Remiantis ankstesniuose skyreliuose pateiktais rezultatais, 7.9 pav. nubraižyta (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso elektroninio sužadimo energijos lygmenų schema. Mažiausios energijos (457 nm) sugerties smailė atitinka singuletinį ligando–ligando šuolį su nedidele metalo–ligando priemaiša (7.8a pav., 1-1'). Komplexas smarkiau sugeria ir aukštesnių energijų srityje (~340 nm), kur atsiduria atskiro ligando HOMO-LUMO sugerties lygmuo (7.8a pav., 3-1'; plg. 7.4 pav.).

Darant prielaidą, jog komplekso fosforescencija vyksta iš žemiausios tripletinės būsenos  $T_1$ , iš skaičiavimų gaunama, jog spinduliuotė taip pat atitinka ligando–ligando šuolį 1-1'. Tai itin akivaizdu nagrinėjant komplekso savybes po  $T_1$  būsenos relaksacijos; šiuo atveju sustiprėja vieno iš ligandų įtaka (7.8b pav., 1-1'). Šiuos rezultatus patvirtina išmatuoti fosforescencijos spektrai su ryškia vibronine struktūra<sup>[b]</sup>. Apskaičiuotas momentinės tripletinės spinduliuotės (t. y. nesikeičiant komplekso struktūrai) bangos ilgis yra 515 nm, o  $T_1$  būsenos energijos minimumas atitinka 661 nm bangos ilgį, tačiau eksperimentais nustatytas fosforescencijos maksimumas yra ties 570 nm ir beveik

[b] S. Toliautas, K. Kazlauskas ir kt., *ERPOS 12*, 2011.

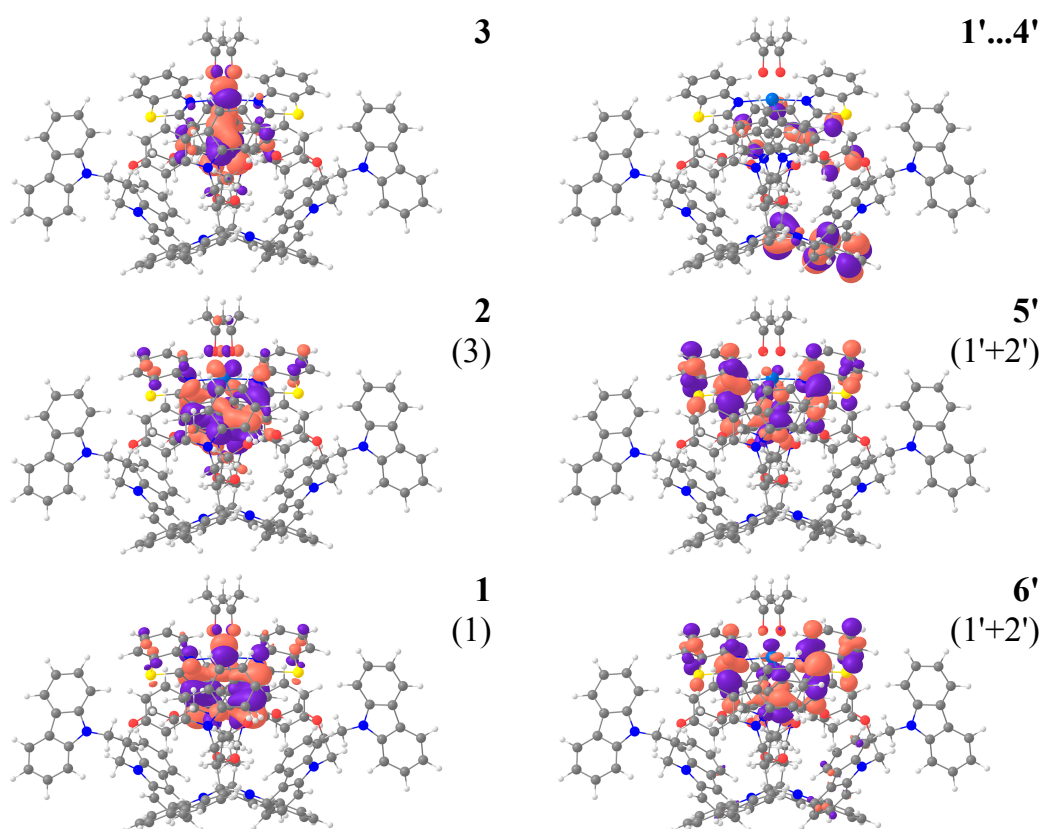
nepriklauso nuo prijungtų stabilizuojančių grupių. Šį neatitikimą gali lemti dvi priežastys. Pirmą, nėra aišku, kiek prijungtos karbazolių grupės ir tirpiklio ar plėvelės aplinka turi įtakos struktūrinei  $(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso relaksacijai; jų sukelti apribojimai lemtų aukštesnę galutinės būsenos energiją. Antra, yra žinoma, jog kompleksų su sieros atomais skaičiavimai komplikuojasi ir gaunamos mažesnės nei tikėtasi spinduliuotės energijos reikšmės [244]; gali būti, jog šis efektas pasireiškia ir čia.



7.9 pav.  $(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso sužadintų elektroninių lygmenų schema

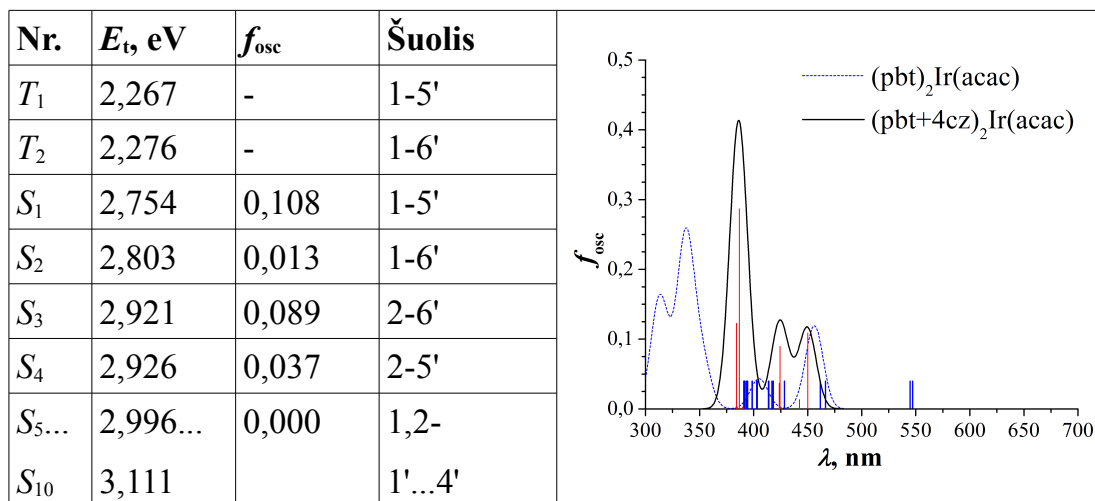
Aptarti rezultatai demonstruoja pagrindines  $(pbt)_2Ir(acac)$  komplekso optines savybes. Tačiau visa sužadavimo eiga bei tripletinės spinduliuotės ypatumai dar tikrai nėra išnagrinėti. Vėlesniame darbe [245] šis kompleksas buvo tirtas naudojant kitus funkcionalus bei bazines funkcijas; gauti rezultatai iš esmės sutampa su čia pateiktais. Minėtame darbe taip pat siūlomas galimas sužadavimo relaksacijos kelias per suartėjusias  $S_1$  ir  $T_1$  būsenas.

Preliminarūs komplekso su prijungtomis karbazolių grupėmis modelia-  
vimo rezultatai pateikiami 7.10 pav. ir 7.4 lentelėje. Kaip ir tikėtasi, papildo-  
mos grupės iš esmės nekeičia žemiausių optiškai aktyvių komplekso būsenų  
savybių (neskaitant energijos poslinkio). Tačiau įdomu pastebėti, jog elektro-  
ninės energijos spektre atsiranda optiškai neaktyvios būsenos, atitinkančios  
šuolius tarp karbazolių ir centrinio komplekso. Tikėtina, jog šios būsenos ir yra  
išorėje generuotų krūvininkų pernašos į optiškai aktyvų centrą kanalai.



7.10 pav.  $(\text{pbt}+4\text{cz})_2\text{Ir}(\text{acac})$  komplekso molekulinės orbitalės, atitinkančios mažiausios energijos sužadintas būsenas. Skliausteliuose nurodytos pradinio komplekso,  $(\text{pbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ , atitinkamos orbitalės (7.8 pav.)

7.4 lentelė.  $(\text{pbt}+4\text{cz})_2\text{Ir}(\text{acac})$  komplekso žemiausių sužadintų elektroninių būsenų parametrai ir teorinis sugerties spektras (dešinėje)



## 8. Išvados

### *MIEP molekulė:*

1. Egzistuoja du konkuruojantys MIEP molekulės sužadavimo relaksacijos keliai: spinduliuotė iš sužadintos būsenos ir nespindulinė relaksacija per pagrindinės bei sužadintos būsenų kūginės sankirtos tašką.
2. Modelis su poliniu tirpikliu prognozuoja, jog tirpiklis reikšmingai pakeičia pagrindinės elektroninės būsenos paviršių, ir yra palankesnis spinduliniams virsmams negu vakuumo modelis.
3. Minėti efektai stebimi nagrinėjant MIEP molekulę kartu su Šifo bazei artimiausiomis vandens molekulėmis.

### *IB junginys:*

4. Sužadinus indolo-benzoksazino junginį, atskiros indolo ir nitrofenolio chromoforinės grupės susiformuoja per skirtingą laiką, nes nitrofenolio grupė dar sukasi indolo grupės atžvilgiu.
5. Konformeras su neigiama nitrofenolio grupe gali ir nesusiformuoti; egzistuoja relaksacijos kelias be reikšmingų struktūrinių pakitimų.
6. Lėkštas energijos paviršius ir neaukšti barjerai sudaro palankias sąlygas pakitusios struktūros IB junginiui grįžti į pradinę padėtį.

### *PBMSi polimeras:*

7. PBMSi polimeras turi mažos energijos singuletinę bei tripletinę krūvio pernašos būsenas, atitinkančias elektronų krūvio persiskirstymą nuo silicio grandinėlių ant bifeniolo grupės.
8. Krūvio pernašos būsenos padėtis PBMSi polimero elektroniniame spektre yra palanki ypač spartiems nespinduliniams virsmams nuo pradinio (silicio grandinėlių) sužadavimo iki fosforescuojančios (bifeniolo grupės) būsenos.

*(pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) kompleksas:*

9. Skirtumai tarp (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso sugerties ir fosforescencijos būsenų atsiranda dėl nedidelių vieno ligando struktūros pokyčių, kurie suardo komplekso simetriją.

10. Papildomos karbazolių funkcinės grupės iš esmės nekeičia žemiausių optiškai aktyvių (pbt)<sub>2</sub>Ir(acac) komplekso elektroninių būsenų savybių.

## 9. Tyrimų aprobacija ir disertanto indėlis

Disertacijoje pateiktų tyrimų rezultatai yra išspausdinti šiuose moksliniuose straipsniuose:

1. S. Toliautas, J. Sulskus, L. Valkunas, M. Vengris, “Quantum chemical studies of photochromic properties of benzoxazine compound,” *Chemical Physics* **404**, 64–73, 2012.

2. S. Toliautas, M. Macernis, J. Sulskus, L. Valkunas, “Solvent effect on the photo-induced proton transfer in 2-(N-methyl- $\alpha$ -iminoethyl)-phenol,” *Chemical Physics Letters* **591**, 52–57, 2014.

3. A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, S. Toliautas, J. Sulskus, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Nespurek, J. Genoe, L. Valkunas, “Highly efficient intrinsic phosphorescence from a  $\sigma$ -conjugated poly(silylene) polymer,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014 (redakcijoje).

Tyrimų rezultatai taip pat skelbti įvairiose nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose (skliausteliuose nurodyta pranešimo forma):

1. S. Toliautas, J. Šulskus, M. Mačernis, M. Vengris, L. Valkūnas, “Modelling of photochromic properties of benzoxazine compound by means of quantum chemical methods,” *ERPOS 12: Electronic and Related Properties of Organic Systems*, Vilnius, 2011 (stendinis).

2. S. Toliautas, J. Šulskus, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, V. Getautis, L. Valkūnas, “Quantum-chemical calculations of novel phosphorescent iridium complexes,” *ERPOS 12: Electronic and Related Properties of Organic Systems*, Vilnius, 2011 (stendinis).

3. S. Toliautas, J. Šulskus, L. Valkūnas, „Benzoksazino junginio potencinės energijos paviršiai šviesa indukuoto sužadavimo metu“, *39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Vilnius, 2011 (stendinis).



4. S. Toliautas, J. Šulskus, L. Valkūnas, “Modelling of structural and excitation properties of novel light-sensitive organic complexes,” *Vilnius Workshop on Non-linear Spectroscopy and Open Quantum Systems*, Vilnius, 2011 (žodinis).

5. S. Toliautas, J. Šulskus, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, V. Getautis, L. Valkūnas, “Modelling of excited-state properties of novel phosphorescent iridium complexes,” *9<sup>th</sup> International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12)*, Salonikai, 2012 (stendinis).

6. S. Toliautas, “Potential energy surface analysis of photochromic compound based on quantum-chemical computation,” *Vilnius Workshop on Non-linear Spectroscopy and Open Quantum Systems*, Vilnius, 2012 (žodinis).

7. S. Toliautas, M. Mačernis, J. Šulskus, L. Valkūnas, „Tirpiklio poveikis fotoindukuotai protono pernašai 2-(N-metil- $\alpha$ -iminoetil)-fenolio molekuleje“, *40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Vilnius, 2013 (stendinis).

8. S. Toliautas, J. Šulskus, A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Vakhnin, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Nespurek, J. Genoe, L. Valkūnas, “Highly efficient intrinsic phosphorescence from a  $\sigma$ -conjugated poly(silylene) polymer,” *11<sup>th</sup> Nordic Femtochemistry Conference*, Vilnius, 2014 (stendinis).

PBMSi polimero tyrimo rezultatus pristatė ir A. Kadashchuk:

9. A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, S. Toliautas, J. Sulskus, L. Valkunas, S. Nespurek, “Highly efficient intrinsic phosphorescence from a  $\sigma$ -conjugated polysilane polymer,” *Baltic Polymer Symposium 2013*, Trakai, 2013 (stendinis).

10. A. Kadashchuk, S. Toliautas, J. Sulskus, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Nespurek, L. Valkunas, “Highly efficient intrinsic phosphorescence from a sigma-conjugated poly(silylene) polymer,” *ERPOS 13: Electrical and Related Properties of Organic Solids*, Swieradow Zdroj, 2014 (žodinis).

Tyrimams reikalingų skaičiavimų parinkimas ir vykdymas, rezultatų analizė ir modelių sudarymas buvo atlikti paties disertanto, bendradarbiaujant su M. Mačerniu<sup>A</sup> ir J. Šulskumi<sup>A</sup>. Moksliniai straipsniai ir pranešimai buvo rengiami kartu su bendraautoriais. Prie teorinės dalies rengimo prisidėjo M. Mačernis, J. Šulskus ir L. Valkūnas<sup>A,B</sup>, o eksperimentų duomenys bei jų sąsajos su skaičiavimų rezultatais buvo aptarti kartu su R. Auguliu<sup>B</sup>, J. Genoe<sup>C</sup>, V. Getaučiu<sup>D</sup>, V. Gulbinu<sup>A,B</sup>, S. Juršėnu<sup>E</sup>, A. Kadashchuk<sup>C,F</sup>, K. Kazlausku<sup>E</sup>, S. Nespurek<sup>G</sup>, Yu. Skryshevski<sup>F</sup>, A. Vakhnin<sup>F</sup>, L. Valkūnu ir M. Vengriu<sup>A,H</sup>.

*Bendraautorių mokslo institucijos:*

<sup>A</sup> Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Vilnius

<sup>B</sup> Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, Vilnius

<sup>C</sup> IMEC, Leuvenas

<sup>D</sup> Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas

<sup>E</sup> Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institutas, Vilnius

<sup>F</sup> Nacionalinė Ukrainos mokslų akademija, Fizikos institutas, Kijevas

<sup>G</sup> Čekijos mokslų akademija, Makromolekulių chemijos institutas, Praha

<sup>H</sup> Vilniaus universiteto Lazerinių tyrimų centras, Vilnius

## **Apie autorių**

Stepas Toliautas gimė 1985 m. Vilniuje, mokytis pradėjo S. Stanevičiaus vidurinėje mokykloje. 2003 m. baigė Vilniaus licėjų ir įstojo į Vilniaus universiteto Fizikos fakultetą (FF), kuriame įgijo fizikos bakalauro ir fizikos magistro kvalifikaciją (žr. apačioje). 2006 m. pagal „Erasmus“ dalinių studijų programą 5 mėn. studijavo Švedijoje, Linčiopingo universitete.

Nuo 2007 m. Stepas Toliautas dirba VU FF Teorinės fizikos katedros inžinieriumi, dalyvauja Vyksmų modeliavimo laboratorijos mokslinėje veikloje, aktyviai prisideda rengiant ir dėstant „Kompiuterinės fizikos“ bakalauro studijų programos kursus. Taip pat yra dirbęs duomenų bazių sistemų ir mobiliosios terpės žaidimų programuotoju.

### *Mokslas ir studijos*

- 1999-2003 Vilniaus licėjus
- 2003-2007 VU FF bakalauro studijos  
(studijų programa „Kompiuterinė fizika“)
- 2007-2009 VU FF magistrantūros studijos  
(studijų programa „Teorinė fizika ir astrofizika“)
- 2009-2013 VU fizikos krypties doktorantūros studijos (02P)

## Literatūros sąrašas

1. J. K. Lanyi, “Proton transfers in the bacteriorhodopsin photocycle,” *Biochimica et Biophysica Acta*, **1757** (8), 1012–1018, 2006.
2. V. Molina, M. Merchán, “On the absorbance changes in the photocycle of the photoactive yellow protein: a quantum-chemical analysis,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **98** (8), 4299–4304, 2001.
3. T. Hugel, N. B. Holland, A. Cattani, L. Moroder, M. Seitz, H. E. Gaub, “Single-molecule optomechanical cycle,” *Science*, **296** (5570), 1103–1106, 2002.
4. Z. S. Wang, “Optimally controlled optomechanical work cycle for a molecular locomotive,” *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics journal*, **17** (47), S3767–3782, 2005.
5. M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford University Press (Oxford), 1999.
6. G. E. Moore, “Cramming More Components onto Integrated Circuits,” *Electronics*, **04.19**, 114–117, 1965.
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts,

- R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian09*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
8. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery Jr., “General atomic and molecular electronic structure system,” *Journal of Computational Chemistry*, **14** (11), 1347–1363, 1993.
9. M. S. Gordon, M. W. Schmidt, “Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later,” in *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, Eds. Elsevier (Amsterdam), 2005, 1167–1189.
10. M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, “NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations,” *Computer Physics Communications*, **181** (9), 1477–1489, 2010.
11. “HPC Saulėtekis” [online]. Available: <http://www.supercomputing.ff.vu.lt/>.
12. E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem,” *Annalen der Physik*, **384** (4), 361–376, 1926.
13. E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem (Mt. II),” *Annalen der Physik*, **384** (6), 489–527, 1926.
14. E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem (Mt. III),” *Annalen der Physik*, **385** (13), 437–490, 1926.

15. E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem (Mt. IV),” *Annalen der Physik*, **386** (18), 109–139, 1926.
16. E. Schrödinger, “An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules,” *Physical Review*, **28** (6), 1049–1070, 1926.
17. W. J. Moore, *Schrödinger: Life and Thought*, Cambridge University Press (Cambridge), 1992.
18. L.-V. de Broglie, “Recherches sur la théorie des quanta,” *Annales de Physique*, **10** (3), 22–128, 1925.
19. M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw, A. Zeilinger, “Wave–particle duality of C60 molecules,” *Nature*, **401** (6754), 680–682, 1999.
20. M. Born, J. R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, **389** (20), 457–484, 1927.
21. M. Born, V. Fock, “Beweis des Adiabatsatzes,” *Zeitschrift für Physik*, **51** (3–4), 165–180, 1928.
22. D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24** (01), 89–110, 1928.
23. D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion,” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24** (01), 111–132, 1928.
24. W. Pauli, “Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren,” *Zeitschrift für Physik*, **31** (1), 765–783, 1925.
25. W. Pauli, “The connection between spin and statistics,” *Physical Review*, **58** (8), 716–722, 1940.

26. J. C. Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, **35** (2), 210–211, 1930.
27. V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, **61** (1–2), 126–148, 1930.
28. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall (Upper Saddle River, New Jersey), 2000.
29. L. Pauling, "The application of the quantum mechanics to the structure of the hydrogen molecule and hydrogen molecule-ion and to related problems," *Chemical Reviews*, **5** (2), 173–213, 1928.
30. J. E. Lennard-Jones, "The electronic structure of some diatomic molecules," *Transactions of the Faraday Society*, **25**, 668–686, 1929.
31. R. S. Mulliken, "The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I," *Physical Review*, **32** (2), 186–222, 1928.
32. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Inc. (New York), 1969, 92–98.
33. P.-O. Löwdin, "On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals," *The Journal of Chemical Physics*, **18** (3), 365–375, 1950.
34. D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*, Wiley (New York), 1957.
35. C. C. J. Roothaan, "New developments in molecular orbital theory," *Reviews of Modern Physics*, **23** (2), 69–89, 1951.
36. G. G. Hall, "The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **205** (1083), 541–552, 1951.

37. J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Physical Review*, **36** (1), 57–64, 1930.
38. S. F. Boys, "Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **200** (1063), 542–554, 1950.
39. P. A. Bromiley, "Products and convolutions of Gaussian probability density functions," Manchester, 2003.
40. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, **51** (6), 2657–2664, 1969.
41. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, **54** (2), 724–728, 1971.
42. T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *The Journal of Chemical Physics*, **90** (2), 1007–1023, 1989.
43. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, **96** (9), 6796–6806, 1992.
44. E. P. Wigner, F. Seitz, "On the constitution of metallic sodium. II," *Physical Review*, **46** (6), 509–524, 1934.
45. J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, **81** (3), 385–390, 1951.
46. C. A. Coulson, A. H. Neilson, "Electron correlation in the ground state of helium," *Proceedings of the Physical Society*, **78** (5), 831–837, 1961.



47. R. J. Boyd, C. A. Coulson, "The Fermi hole in atoms," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **7** (14), 1805–1816, 1974.
48. P.-O. Löwdin, "Correlation problem in many-electron quantum mechanics I. Review of different approaches and discussion of some current ideas," in *Advances in Chemical Physics, Vol. 2*, I. Prigogine, Ed. John Wiley & Sons, Inc. (Hoboken, NJ, USA), 1958, 207–322.
49. J. W. S. B. Rayleigh, *The Theory of Sound, Vol. 1*, 2nd ed., Macmillan and Co. (London), 1894.
50. C. Møller, M. S. Plesset, "Note on an approximation treatment for many-electron systems," *Physical Review*, **46** (7), 618–622, 1934.
51. J. S. Binkley, J. A. Pople, "Møller-Plesset theory for atomic ground state energies," *International Journal of Quantum Chemistry*, **9** (2), 229–236, 1975.
52. M. L. Leininger, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, C. D. Sherrill, "Is Møller–Plesset perturbation theory a convergent ab initio method?," *The Journal of Chemical Physics*, **112** (21), 9213–9222, 2000.
53. I. Shavitt, "The history and evolution of configuration interaction," *Molecular Physics*, **94** (1), 3–17, 1998.
54. J. Bauche, M. Klapisch, "Remarks on Brillouin's theorem in the atomic variational approach," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **5** (1), 29–36, 1972.
55. P.-O. Löwdin, "A generalization of Brillouin's theorem and the stability condition in the quantum-mechanical variation principle in the case of general trial wave functions," *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)*, **96**, 121–126, 1986.

56. J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, "Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory," *International Journal of Quantum Chemistry*, **12** (S11), 149–163, 1977.
57. S. R. Langhoff, E. R. Davidson, "Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule," *International Journal of Quantum Chemistry*, **8** (1), 61–72, 1974.
58. J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, "Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies," *The Journal of Chemical Physics*, **87** (10), 5968–5975, 1987.
59. R. J. Bartlett, G. D. Purvis, "Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem," *International Journal of Quantum Chemistry*, **14** (5), 561–581, 1978.
60. A. D. Walsh, "466. The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH<sub>2</sub> molecules," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2260–2266, 1953.
61. M. W. Schmidt, M. S. Gordon, "The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions," *Annual Review of Physical Chemistry*, **49**, 233–266, 1998.
62. T. L. Gilbert, "Optimum-multiconfiguration self-consistent-field equations," *The Journal of Chemical Physics*, **43** (10), S248–251, 1965.
63. B. Levy, G. Berthier, "Generalized Brillouin theorem for multi-configurational SCF theories," *International Journal of Quantum Chemistry*, **3** (2), 247, 1969.
64. G. Das, A. C. Wahl, "New techniques for the computation of multi-configuration self-consistent field (MCSCF) wavefunctions," *The Journal of Chemical Physics*, **56** (4), 1769–1775, 1972.

65. E. Dalgaard, P. Jørgensen, "Optimization of orbitals for multi-configurational reference states," *The Journal of Chemical Physics*, **69** (8), 3833–3844, 1978.
66. J. Hinze, "Developments in the calculation of electronic wavefunctions for molecules: MCSCF, CI, and numerical SCF for molecules," *International Journal of Quantum Chemistry*, **20** (S15), 69–90, 1981.
67. M. Godefroid, J. Lievin, J.-Y. Metz, "Symmetry adapted formulation of the generalized Brillouin theorem," *International Journal of Quantum Chemistry*, **40** (2), 243–264, 1991.
68. B. O. Roos, "The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations," in *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2, Vol. 69*, K. P. Lawley, Ed. John Wiley & Sons, Inc. (Hoboken, NJ, USA), 1987, 399–445.
69. B. O. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, Springer-Verlag (Berlin), 1992, 177–254.
70. R. Pauncz, *The Symmetric Group in Quantum Chemistry*, CRC Press (Boca Raton), 1995, 218–219.
71. M. J. Bearpark, F. Ogliaro, T. Vreven, M. Boggio-Pasqua, M. J. Frisch, S. M. Larkin, M. Morrison, M. A. Robb, "CASSCF calculations for photoinduced processes in large molecules: choosing when to use the RASSCF, ONIOM and MMVB approximations," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **190** (2–3), 207–227, 2007.
72. J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, "Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces," *The Journal of Chemical Physics*, **89** (4), 2185–2192, 1988.

73. J. Ivanic, "Direct configuration interaction and multiconfigurational self-consistent-field method for multiple active spaces with variable occupations. I. Method," *The Journal of Chemical Physics*, **119** (18), 9364–9376, 2003.
74. K. K. Docken, J. Hinze, "LiH potential curves and wavefunctions for  $X1\Sigma^+$ ,  $A1\Sigma^+$ ,  $B1\Pi$ ,  $3\Sigma^+$ , and  $3\Pi$ ," *The Journal of Chemical Physics*, **57** (11), 4928–4936, 1972.
75. K. Ruedenberg, L. M. Cheung, S. T. Elbert, "MCSCF optimization through combined use of natural orbitals and the Brillouin-Levy-Berthier theorem," *International Journal of Quantum Chemistry*, **16** (5), 1069–1101, 1979.
76. H.-J. Werner, P. J. Knowles, "An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method," *The Journal of Chemical Physics*, **89** (9), 5803–5814, 1988.
77. H. Nakano, R. Uchiyama, K. Hirao, "Quasi-degenerate perturbation theory with general multiconfiguration self-consistent field reference functions," *Journal of Computational Chemistry*, **23** (12), 1166–1175, 2002.
78. I. Shavitt, L. T. Redmon, "Quasidegenerate perturbation theories. A canonical van Vleck formalism and its relationship to other approaches," *The Journal of Chemical Physics*, **73** (11), 5711–5717, 1980.
79. H. Nakano, "Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions," *The Journal of Chemical Physics*, **99** (10), 7983–7992, 1993.
80. H. Nakano, J. Nakatani, K. Hirao, "Second-order quasi-degenerate perturbation theory with quasi-complete active space self-consistent field reference functions," *The Journal of Chemical Physics*, **114** (3), 1133–1141, 2001.

81. A. J. Shusterman, G. P. Shusterman, "Teaching chemistry with electron density models," *Journal of Chemical Education*, **74** (7), 771–776, 1997.
82. R. F. W. Bader, "A quantum theory of molecular structure and its applications," *Chemical Reviews*, **91** (5), 893–928, 1991.
83. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press (New York), 1994.
84. G. Kotliar, S. Savrasov, K. Haule, V. Oudovenko, O. Parcollet, C. Marianetti, "Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory," *Reviews of Modern Physics*, **78** (3), 865–951, 2006.
85. J. von Neumann, "Wahrscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 245–272, 1927.
86. F. Bloch, "Nuclear induction," *Physical Review*, **70** (7–8), 460–474, 1946.
87. P. C. Hohenberg, W. S. G. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, **136** (3B), B864–B871, 1964.
88. W. S. G. Kohn, L. J. Sham, "Self-Consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, **140** (4A), A1133–A1138, 1965.
89. E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, "A quantum chemical view of density functional theory," *The Journal of Physical Chemistry A*, **101** (30), 5383–5403, 1997.
90. D. P. Chong, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, "Interpretation of the Kohn–Sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials," *The Journal of Chemical Physics*, **116** (5), 1760–1772, 2002.

91. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, **58** (8), 1200–1211, 1980.
92. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka, "Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits," *The Journal of Chemical Physics*, **123** (6), 062201/1–9, 2005.
93. A. D. Becke, "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories," *The Journal of Chemical Physics*, **98** (2), 1372–1377, 1993.
94. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, "Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields," *The Journal of Physical Chemistry*, **98** (45), 11623–11627, 1994.
95. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, **37** (2), 785–789, 1988.
96. M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross, Eds., *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer (Berlin, Heidelberg), 2006.
97. E. Runge, E. K. U. Gross, "Density-functional theory for time-dependent systems," *Physical Review Letters*, **52** (12), 997–1000, 1984.
98. M. E. Casida, "Time-dependent density functional response theory of molecular systems: theory, computational methods, and functionals," in *Recent Developments and Application of Modern Density Functional Theory*, J. M. Seminario, Ed. Elsevier (Amsterdam), 1996, 391–439.

99. R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, “An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, **109** (19), 8218–8224, 1998.
100. P. Elliott, F. Furche, K. Burke, “Excited states from time-dependent density functional theory,” in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 26, K. B. Lipkowitz and T. R. Cundari, Eds. Wiley (Weinheim), 2009, 91–165.
101. M. Born, “Volumen und Hydratationswärme der Ionen,” *Zeitschrift für Physik*, **1** (1), 45–48, 1920.
102. J. G. Kirkwood, “Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions,” *The Journal of Chemical Physics*, **2** (7), 351–361, 1934.
103. L. Onsager, “Electric moments of molecules in liquids,” *Journal of the American Chemical Society*, **58** (8), 1486–1493, 1936.
104. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, “Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects,” *Chemical Physics*, **55** (1), 117–129, 1981.
105. A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations,” *Journal of the American Chemical Society*, **114** (25), 10024–10035, 1992.
106. V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, “A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model,” *The Journal of Chemical Physics*, **107** (8), 3210–3221, 1997.

107. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, "Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model," *Chemical Physics Letters*, **255** (4–6), 327–335, 1996.
108. E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, "A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics," *The Journal of Chemical Physics*, **107** (8), 3032–3041, 1997.
109. A. Klamt, G. Schüürmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **5**, 799–805, 1993.
110. V. Barone, M. Cossi, "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model," *The Journal of Physical Chemistry A*, **102** (11), 1995–2001, 1998.
111. B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, S. Gabriel, P. J. Stephens, "Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules," *The Journal of Physical Chemistry A*, **106** (25), 6102–6113, 2002.
112. S. Humbel, S. Sieber, K. Morokuma, "The IMOMO method: integration of different levels of molecular orbital approximations for geometry optimization of large systems: test for n-butane conformation and SN2 reaction:  $\text{RCl} + \text{Cl}^-$ ," *The Journal of Chemical Physics*, **105** (5), 1959–1967, 1996.



113. M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, "ONIOM: a multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels–Alder reactions and Pt(P(t-Bu)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> oxidative addition," *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (50), 19357–19363, 1996.
114. S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, "A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **461–462**, 1–21, 1999.
115. N. H. D. Bohr, "I. On the constitution of atoms and molecules," *Philosophical Magazine Series 6*, **26** (151), 1–25, 1913.
116. M. Iliaš, V. Kellö, M. Urban, "Relativistic effects in atomic and molecular properties," *Acta Physica Slovaca. Reviews and Tutorials*, **60** (3), 259–391, 2010.
117. W. H. E. Schwarz, A. Rutkowski, S. G. Wang, "Understanding relativistic effects of chemical bonding," *International Journal of Quantum Chemistry*, **57** (4), 641–653, 1996.
118. H. G. A. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *The Journal of Chemical Physics*, **3** (1), 61, 1935.
119. P. Schwerdtfeger, "The pseudopotential approximation in electronic structure theory," *Chemphyschem: an European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, **12** (17), 3143–3155, 2011.
120. P. J. Hay, W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg," *The Journal of Chemical Physics*, **82** (1), 270–283, 1985.

121. W. R. Wadt, P. J. Hay, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi," *The Journal of Chemical Physics*, **82** (1), 284–298, 1985.
122. P. J. Hay, W. R. Wadt, "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, **82** (1), 299–310, 1985.
123. "Stuttgart ECP" [online]. Available: <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html>.
124. D. G. Fedorov, S. Koseki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, "Spin-orbit coupling in molecules: chemistry beyond the adiabatic approximation," *International Reviews in Physical Chemistry*, **22** (3), 551–592, 2003.
125. K. G. Dyall, "Relativistic effects on the bonding and properties of the hydrides of platinum," *The Journal of Chemical Physics*, **98** (12), 9678–9686, 1993.
126. W. Pauli, "Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons," *Zeitschrift für Physik*, **43** (9–10), 601–623, 1927.
127. G. Breit, "The effect of retardation on the interaction of two electrons," *Physical Review*, **34** (4), 553–573, 1929.
128. H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Plenum (New York), 1977.
129. S. Koseki, M. S. Gordon, "Potential energy surfaces and dynamical properties of three low-lying states of silylene," *Journal of Molecular Spectroscopy*, **123** (2), 392–404, 1987.
130. D. G. Fedorov, M. S. Gordon, "A study of the relative importance of one and two-electron contributions to spin–orbit coupling," *The Journal of Chemical Physics*, **112** (13), 5611–5623, 2000.

131. D. G. Fedorov, M. S. Gordon, "Symmetry in spin-orbit coupling," in *ACS Symposium Series Vol. 828: Low-Lying Potential Energy Surfaces*, M. R. Hoffmann and K. G. Dyall, Eds. ACS Publications (Washington), 2002, 276–297.
132. D. G. Fedorov, J. Finley, "Spin-orbit multireference multistate perturbation theory," *Physical Review A*, **64** (4), 042502/1–10, 2001.
133. A. Jabłoński, "Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes," *Nature*, **131** (3319), 839–840, 1933.
134. A. Jabłoński, "Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren," *Zeitschrift für Physik*, **94** (1–2), 38–46, 1935.
135. G. N. Lewis, M. Kasha, "Phosphorescence and the triplet state," *Journal of the American Chemical Society*, **66** (12), 2100–2116, 1944.
136. M. Kasha, "The triplet state: an example of G. N. Lewis' research style," *Journal of Chemical Education*, **61** (3), 204–215, 1984.
137. J. Zimmermann, A. Zeug, B. Röder, "A generalization of the Jablonski diagram to account for polarization and anisotropy effects in time-resolved experiments," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5** (14), 2964–2969, 2003.
138. S. J. Blanksby, G. B. Ellison, "Bond dissociation energies of organic molecules," *Accounts of Chemical Research*, **36** (4), 255–263, 2003.
139. G. Olbrich, "On the structure and stability of Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>," *Chemical Physics Letters*, **130** (1–2), 115–119, 1986.
140. M. C. McCarthy, Z. Yu, L. Sari, H. F. Schaefer III, P. Thaddeus, "Monobridged Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>," *The Journal of Chemical Physics*, **124** (7), 074303/1–7, 2006.

141. M. A. R. George, M. Savoca, O. Dopfer, “Infrared spectrum of the Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> cation: evidence for a bridged isomer with an asymmetric three-center two-electron Si-H-Si bond,” *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **19** (45), 15315–15328, 2013.
142. M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, “A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing,” *Chemical Physics Letters*, **223** (3), 269–274, 1994.
143. B. G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, T. J. Martínez, “Conical intersections and double excitations in time-dependent density functional theory,” *Molecular Physics*, **104** (5–7), 1039–1051, 2006.
144. B. G. Levine, J. D. Coe, T. J. Martínez, “Optimizing conical intersections without derivative coupling vectors: application to multistate multireference second-order perturbation theory (MS-CASPT2),” *The Journal of Physical Chemistry B*, **112** (2), 405–413, 2008.
145. T. W. Keal, A. Kosłowski, W. Thiel, “Comparison of algorithms for conical intersection optimisation using semiempirical methods,” *Theoretical Chemistry Accounts*, **118** (5–6), 837–844, 2007.
146. S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, “Updated branching plane for finding conical intersections without coupling derivative vectors,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, **6** (5), 1538–1545, 2010.
147. R. C. Hilborn, “Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that,” *American Journal of Physics*, **50** (11), 982–986, 2002.
148. M. Mačernis, “Aplinkos poveikis fotoindukuotiems reiškiniams organinėse molekulėse,” Vilniaus universitetas / Fizinių ir technologijos mokslų centras, 2011.

149. C. Tanner, C. Manca, S. Leutwyler, "Probing the threshold to H atom transfer along a hydrogen-bonded ammonia wire," *Science*, **302** (5651), 1736–1739, 2003.
150. C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley (Weinheim), 2011.
151. R. Neutze, E. Pebay-Peyroula, K. Edman, A. Royant, J. Navarro, E. M. Landau, "Bacteriorhodopsin: a high-resolution structural view of vectorial proton transport," *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, **1565** (2), 144–167, 2002.
152. S. Hayashi, E. Tajkhorshid, K. Schulten, "Molecular dynamics simulation of bacteriorhodopsin's photoisomerization using ab initio forces for the excited chromophore," *Biophysical Journal*, **85** (3), 1440–1449, 2003.
153. S. Hayashi, I. Ohmine, "Proton transfer in bacteriorhodopsin: structure, excitation, IR spectra, and potential energy surface analyses by an ab initio QM/MM method," *The Journal of Physical Chemistry B*, **104** (45), 10678–10691, 2000.
154. K. Murata, Y. Fujii, N. Enomoto, M. Hata, T. Hoshino, M. Tsuda, "A study on the mechanism of the proton transport in bacteriorhodopsin: the importance of the water molecule," *Biophysical Journal*, **79** (2), 982–991, 2000.
155. A. Koll, "Specific features of intramolecular proton transfer reaction in Schiff bases," *International Journal of Molecular Sciences*, **4** (7), 434–444, 2003.
156. I. Król-Starzomska, A. Filarowski, M. Rospenk, A. Koll, S. M. Melikova, "Proton transfer equilibria in Schiff bases with steric repulsion," *The Journal of Physical Chemistry A*, **108** (11), 2131–2138, 2004.

157. A. Filarowski, T. Głowiaka, A. Koll, “Strengthening of the intramolecular O-H-N hydrogen bonds in Schiff bases as a result of steric repulsion,” *Journal of Molecular Structure*, **484** (1–3), 75–89, 1999.
158. W.-H. Fang, Y. Zhang, X.-Z. You, “Theoretical studies on the mechanisms of proton transfer in Schiff bases,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **334** (1), 81–89, 1995.
159. S. Mitra, N. Tamai, “A combined experimental and theoretical study on the photochromism of aromatic anils,” *Chemical Physics*, **246** (1–3), 463–475, 1999.
160. R. Karpicz, V. Gulbinas, A. Lewanowicz, M. Mačernis, J. Šulskus, L. Valkūnas, “Relaxation pathways of excited N-(triphenylmethyl)-salicylideneimine in solutions,” *The Journal of Physical Chemistry A*, **115** (10), 1861–1868, 2011.
161. M. Mačernis, B. P. Kietis, J. Šulskus, S. H. Lin, M. Hayashi, L. Valkūnas, “Triggering the proton transfer by H-bond network,” *Chemical Physics Letters*, **466** (4–6), 223–226, 2008.
162. R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (Oxford), 1989.
163. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, “Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold,” *The Journal of Chemical Physics*, **108** (11), 4439–4449, 1998.
164. A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, **98** (7), 5648–5652, 1993.

165. A. Dreuw, M. Head-Gordon, "Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules," *Chemical Reviews*, **105** (11), 4009–4037, 2005.
166. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, **120** (18), 8425–8433, 2004.
167. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, "Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model," *Journal of Computational Chemistry*, **24** (6), 669–681, 2003.
168. K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions," *The Journal of Chemical Physics*, **72** (1), 650–654, 1980.
169. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, "Self-consistent molecular orbital methods. XXV. Supplementary functions for Gaussian basis sets," *The Journal of Chemical Physics*, **80** (7), 3265–3269, 1984.
170. J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method," *Journal of Computational Chemistry*, **10** (2), 209–220, 1989.
171. J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications," *Journal of Computational Chemistry*, **10** (2), 221–264, 1989.
172. C. M. Isborn, B. D. Mar, B. F. E. Curchod, I. Tavernelli, T. J. Martínez, "The charge transfer problem in density functional theory calculations of aqueously solvated molecules," *The Journal of Physical Chemistry B*, **117** (40), 12189–12201, 2013.
173. D. G. Anderson, G. Wettermark, "Photoinduced isomerizations in anils," *Journal of the American Chemical Society*, **87** (7), 1433–1438, 1965.

174. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, Inc. (New York), 1999, 4.39.
175. M. Z. Zgierski, "Theoretical study of photochromism of N-salicylidene- $\alpha$ -methylbenzylamine," *The Journal of Chemical Physics*, **115** (18), 8351–8358, 2001.
176. B. Hudson, B. Kohler, "Linear polyene electronic structure and spectroscopy," *Annual Review of Physical Chemistry*, **25** (1), 437–460, 1974.
177. A. Szabo, J. Langlet, J.-P. Malrieu, "Length dependence of excitation energies in linear polyenes: localized and delocalized descriptions," *Chemical Physics*, **13** (2), 173–179, 1976.
178. A. L. Sobolewski, W. Domcke, "Computational studies of the photophysics of hydrogen-bonded molecular systems," *The Journal of Physical Chemistry A*, **111** (46), 11725–11735, 2007.
179. A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, "Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive  $1\pi\sigma^*$  states: a new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4** (7), 1093–1100, 2002.
180. M. Irie, "Photochromism: memories and switches – introduction," *Chemical Reviews*, **100** (5), 1683–1684, 2000.
181. H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Eds., *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier (Amsterdam), 1990.
182. C. B. McArdle, Ed., *Applied Photochromic Polymer Systems*, Blackie (Glasgow), 1992.



183. L. L. Premvardhan, F. Buda, M. A. van der Horst, D. C. Lührs, K. J. Hellingwerf, R. van Grondelle, "Impact of photon absorption on the electronic properties of p-coumaric acid derivatives of the photoactive yellow protein chromophore," *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (16), 5138–5148, 2004.
184. T. Sakata, Y. Kawashima, H. Nakano, "Low-lying excited states of C120 and C151: a multireference perturbation theory study," *The Journal of Physical Chemistry A*, **114** (47), 12363–12368, 2010.
185. M. Barkauskas, V. Martynaitis, A. Šačkus, R. Rotomskis, V. Sirutkaitis, M. Vengris, "Ultrafast dynamics of photochromic compound based on oxazine ring opening," *Lithuanian Journal of Physics*, **48** (3), 231–242, 2008.
186. A. O. Bulanov, L. D. Popov, I. N. Shcherbakov, V. A. Kogan, V. A. Barachevsky, V. V. Lukov, S. N. Borisenko, Y. N. Tkachenko, "Synthesis, IR, UV/vis-, <sup>1</sup>H NMR and DFT study of chelatophore functionalized 1,3-benzoxazinone spiropyran," *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71** (3), 1146–1152, 2008.
187. M. Tomasulo, S. Sortino, A. J. P. White, F. M. Raymo, "Fast and stable photochromic oxazines," *The Journal of Organic Chemistry*, **70** (20), 8180–8189, 2005.
188. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, "Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F," *Journal of Computational Chemistry*, **4** (3), 294–301, 1983.
189. C. Peng, H. B. Schlegel, "Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states," *Israel Journal of Chemistry*, **33**, 449–454, 1993.

190. C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, "Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states," *Journal of Computational Chemistry*, **17** (1), 49–56, 1996.
191. M. Cossi, V. Barone, "Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions," *The Journal of Chemical Physics*, **115** (10), 4708–4717, 2001.
192. Y. Wang, H. Li, "Smooth potential energy surface for cavitation, dispersion, and repulsion free energies in polarizable continuum model," *The Journal of Chemical Physics*, **131** (20), 206101/1–2, 2009.
193. R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, H. Nakano, "Efficient implementation of relativistic and non-relativistic quasidegenerate perturbation theory with general multiconfigurational reference functions," *Chemical Physics Letters*, **442** (1–3), 164–169, 2007.
194. M. Miyajima, Y. Watanabe, H. Nakano, "Relativistic quasidegenerate perturbation theory with four-component general multiconfiguration reference functions," *The Journal of Chemical Physics*, **124** (4), 044101/1–9, 2006.
195. M. Chiba, T. Tsuneda, K. Hirao, "Excited state geometry optimizations by analytical energy gradient of long-range corrected time-dependent density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, **124** (14), 144106/1–11, 2006.
196. R. J. Renka, "Interpolation of data on the surface of a sphere," *ACM Transactions on Mathematical Software*, **10** (4), 417–436, 1984.
197. F. Yuan, "Automatic drawing of equal quantity curve," *Computer Aided Engineering*, **3**, 1998.

198. K. Redeckas, V. Voiciuk, R. Steponavičiūtė, V. Martynaitis, A. Šačkus, M. Vengris, “Ultrafast spectral dynamics of structurally modified photochromic indolo[2,1-b][1,3]benzoxazines,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **285**, 7–15, 2014.
199. M. A. Baldo, D. F. O’Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, “Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices,” *Nature*, **395**, 151–154, 1998.
200. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device,” *Journal of Applied Physics*, **90** (10), 5048–5051, 2001.
201. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, “Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes,” *Journal of the American Chemical Society*, **123** (18), 4304–4312, 2001.
202. A. Köhler, J. S. Wilson, R. H. Friend, M. K. Al-Suti, M. S. Khan, A. Gerhard, H. Bässler, “The singlet–triplet energy gap in organic and Pt-containing phenylene ethynylene polymers and monomers,” *The Journal of Chemical Physics*, **116** (21), 9457–9463, 2002.
203. J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, R. H. Friend, “The energy gap law for triplet states in Pt-containing conjugated polymers and monomers,” *Journal of the American Chemical Society*, **123** (38), 9412–9417, 2001.
204. L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, A. Köhler, “Triplet energy transfer in conjugated polymers. I. Experimental investigation of a weakly disordered compound,” *Physical Review B*, **78** (4), 045210/1–8, 2008.

205. Y. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R. Personov, H. Bässler, “Phosphorescence of  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers,” *Physical Review Letters*, **84** (5), 1027–1030, 2000.
206. A. Köhler, H. Bässler, “Triplet states in organic semiconductors,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **66** (4–6), 71–109, 2009.
207. Y. Xuan, D. Pan, N. Zhao, X. Ji, D. Ma, “White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core–shell quantum dots,” *Nanotechnology*, **17** (19), 4966–4969, 2006.
208. A. Mikami, Y. Nishita, Y. Iida, “35-3: High efficiency phosphorescent organic light-emitting devices coupled with lateral color-conversion layer,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **37** (1), 1376–1379, 2006.
209. M. Roberts, S. King, M. Cass, M. Pintani, C. Coward, N. Akino, H. Nakajima, M. Anryu, “56.1: Invited paper: Excited state interactions in P-OLEDs: implications for efficiency and lifetime,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, **42** (1), 820–821, 2011.
210. M. Roberts, N. Akino, K. Asada, P. Benzie, H. Hamamatsu, M. Hatcher, S. King, E. W. Snedden, A. Stevens, S. Tanaka, J. Toner, R. Wilson, W. Young, T. Yamada, “Progress in polymer OLED efficiency,” in *9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL2012)*, Fukuoka, 2012.
211. A. Kadashchuk, A. Vakhnin, I. Blonski, D. Beljonne, Z. Shuai, J. Brédas, V. Arkhipov, P. Heremans, E. Emelianova, H. Bässler, “Singlet-triplet splitting of geminate electron-hole pairs in conjugated polymers,” *Physical Review Letters*, **93** (6), 066803/1–4, 2004.
212. S. Difley, D. Beljonne, T. Van Voorhis, “On the singlet-triplet splitting of geminate electron-hole pairs in organic semiconductors,” *Journal of the American Chemical Society*, **130** (11), 3420–3427, 2008.

213. R. D. Miller, J. Michl, "Polysilane high polymers," *Chemical Reviews*, **89** (6), 1359–1410, 1989.
214. A. Kochalska, J. Nožár, S. Nešpůrek, J. Peter, "Photodegradation of poly[methyl(phenyl)silylene] in the presence of modifying substances," *Macromolecular Symposia*, **295** (1), 71–76, 2010.
215. Y. Kanemitsu, K. Suzuki, S. Kyushin, H. Matsumoto, "Visible photoluminescence from silicon-backbone polymers," *Physical Review B*, **51** (19), 13103–13110, 1995.
216. L. A. Harrah, J. M. Zeigler, "Electronic spectra of polysilanes," *Macromolecules*, **20** (3), 601–608, 1987.
217. S. Nešpůrek, F. Schauer, A. Kadashchuk, "Visible photoluminescence in polysilanes," *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly*, **132** (1), 159–168, 2001.
218. S. Nešpůrek, A. Kadashchuk, Y. Skryshevski, A. Fujii, K. Yoshino, "Origin of broad visible luminescence in poly[methyl(phenyl)silylene] thin films," *Journal of Luminescence*, **99** (2), 131–140, 2002.
219. A. P. Monkman, H. Burrows, L. Hartwell, L. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam, "Triplet energies of  $\pi$ -conjugated polymers," *Physical Review Letters*, **86** (7), 1358–1361, 2001.
220. E. W. Snedden, A. P. Monkman, F. B. Dias, "Photophysics of the geminate polaron-pair state in copper phthalocyanine organic photovoltaic blends: evidence for enhanced intersystem crossing," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, **25** (13), 1930–1938, 2013.
221. T. M. Clarke, J. R. Durrant, "Charge photogeneration in organic solar cells," *Chemical Reviews*, **110** (11), 6736–6767, 2010.
222. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, **51** (12), 913–915, 1987.

223. M.-K. Fung, C.-S. Lee, S.-T. Lee, "Metal/polymer interface studies for organic light-emitting devices," in *Organic Light Emitting Devices*, K. Müllen and U. Scherf, Eds. Wiley (Weinheim), 2006, 181–214.
224. R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley (Weinheim), 2012.
225. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers," *Nature*, **401** (6754), 685–688, 1999.
226. D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, "Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung," *Chemie in unserer Zeit*, **39** (5), 336–347, 2005.
227. R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, "Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes," *Coordination Chemistry Reviews*, **250** (15–16), 2093–2126, 2006.
228. T. Tsuboi, N. Aljaroudi, "Electronic relaxation processes in the T<sub>1</sub> State of phosphorescent fac-tris(2-phenylpyridine) iridium molecule in 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl host," *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2), 1266–1270, 2008.
229. H. Yersin, "Triplet emitters for OLED applications. Mechanisms of exciton trapping and control of emission properties," in *Topics in Current Chemistry*, vol. 241, H. Yersin, Ed. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg), 2004, 1–26.
230. X. Yang, D. Neher, "Polymer electrophosphorescence devices," in *Organic Light Emitting Devices*, K. Müllen and U. Scherf, Eds. Wiley (Weinheim), 2006, 333–368.

231. C. Jiang, W. Yang, J. Peng, S. Xiao, Y. Cao, "High-efficiency, saturated red-phosphorescent polymer light-emitting diodes based on conjugated and non-conjugated polymers doped with an Ir complex," *Advanced Materials*, **16** (6), 537–541, 2004.
232. J. R. Sheats, "Manufacturing and commercialization issues in organic electronics," *Journal of Materials Research*, **19** (07), 1974–1989, 2004.
233. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, "Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes," *Inorganic Chemistry*, **40** (7), 1704–1711, 2001.
234. Y. Wang, N. Herron, V. V. Grushin, D. LeCloux, V. Petrov, "Highly efficient electroluminescent materials based on fluorinated organometallic iridium compounds," *Applied Physics Letters*, **79** (4), 449–451, 2001.
235. Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, M. D'iorio, "Synthesis and Properties of Random and Alternating Fluorene/Carbazole Copolymers for Use in Blue Light-Emitting Devices," *Chemistry of Materials*, **16** (11), 2165–2173, 2004.
236. K.-T. Wong, Y.-L. Liao, Y.-T. Lin, H.-C. Su, C. Wu, "Spiro-configured bifluorenes: highly efficient emitter for UV organic light-emitting device and host material for red electrophosphorescence," *Organic Letters*, **7** (23), 5131–5134, 2005.
237. A. B. Padmaperuma, L. S. Sapochak, P. E. Burrows, "New Charge Transporting Host Material for Short Wavelength Organic Electrophosphorescence: 2,7-Bis(diphenylphosphine oxide)-9,9-dimethylfluorene," *Chemistry of Materials*, **18** (9), 2389–2396, 2006.

238. L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, J.-Z. Sun, “The electronic structure and optical properties of carbazole-based conjugated oligomers and polymers: A theoretical investigation,” *Polymer*, **47** (4), 1397–1404, 2006.
239. H.-P. Shi, Y. Cheng, W.-J. Jing, J.-B. Chao, L. Fang, X. Dong, C. Dong, “Experimental and theoretical study of a new carbazole derivative having terminal benzimidazole rings,” *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75** (2), 525–532, 2010.
240. T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, “Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations,” in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3: Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer III, Ed. Plenum (New York), 1977, 1–28.
241. N. G. Park, G. C. Choi, J. E. Lee, Y. S. Kim, “Theoretical studies of cyclometalated phenylpyrazol Ir(III) complex using density functional theory,” *Current Applied Physics*, **5** (1), 79–84, 2005.
242. Y. Deng, M.-J. Huang, “Quantum chemical investigation of a dinuclear iridium porphyrin and its dipositive  $\pi$ -cation biradical,” *Chemical Physics*, **321** (1–2), 133–139, 2006.
243. T. Liu, B.-H. Xia, X. Zhou, Q.-C. Zheng, Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, “Theoretical studies of the spectroscopic properties of blue emitting iridium complexes,” *Theoretical Chemistry Accounts*, **121** (3–4), 155–164, 2008.
244. K. Świderek, P. Paneth, “Modeling excitation properties of iridium complexes,” *Journal of Physical Organic Chemistry*, **22** (9), 845–856, 2009.
245. V. Gerasimov, “Ir(bt)<sub>2</sub>(acac) molekūlės elektroninių spektrų ir struktūros tyrimas kvantinės chemijos metodais,” Vilniaus universitetas, 2013.