

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Teorinės fizikos katedra

Ignas Gaižiūnas

1,3,4-OXSADIAZOLIO CHROMOFORŲ STRUKTŪROS IR ELEKTRONINIO SPEKTRO
MODELIAVIMAS

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Energetikos fizikos studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Ignas Gaižiūnas

prof. Juozas Šulskus

vyres. m. d. dr. Jelena Tamulienė

prof. habil. dr. Leonas Valkūnas

Vilnius, 2017

Turiny

Įvadas	3
1. Polimerų ir dendrimerų modifikuotų chromoforais tyrimo eiga	5
2. Skaičiavimo metodai	10
2.1. Hartree-Fock metodas	10
2.2. Tankio funkcionalo teorija	11
2.3. Nuo laiko priklausanti tankio funkcionalo teorija	13
2.4. Bazinės funkcijos	15
3. Skaičiavimo rezultatai	16
3.1. Tankio funkcionalo pasirinkimas	16
3.2. Monomero modeliavimas	18
3.3. Dimero modeliavimas	23
4. Skaičiavimo rezultatų aptarimas	28
Rezultatai ir išvados	31
Literatūra	34
Priedai	35

Ivadas

Fluorescuojančių molekulių agregatai buvo atrasti maždaug prieš 80 metų nepriklausomai dviejų mokslininkų: G. Scheibe ir E. E. Jelley. Pastebėta, kad formuojantis agregatams drastiškai keičiasi medžiagos optinės savybės. Šis optinių savybių pokytis pasireiškia dideliais sugerties ir fluorescencijos spektrų pokyčiais neagreguotose ir agreguotose molekulėse. Fluorescencijos spektrų poslinkiai stebimi tiek į didesnių, tiek į mažesnių energijų sritis.

Fotojautrių molekulių agregatai randami augaluose, dumblių ir kai kurių bakterijų fotosintezės kompleksuose. Išskirtinės molekulinio agregatų optinės savybės turi įvairių pritaikymo sričių. Atradimo pradžioje jie buvo naudoti, kaip tam tikram šviesos bangos ilgiui jautrios medžiagos fotografijoje. Vienas iš naujesnių molekulinio agregatų pritaikymo sričių yra membranų potencialų matavimas. Kai kurie molekuliniai agregatai sudaro supramolekulinius lanksčius fluorescuojančius pluoštus, kurie galėtų būti panaudojami kuriant plonas plėveles optiniams ir optoelektroniniams įrenginiams. Agregatų panaudojimas gali turėti didelę įtaką efektyvesnių saulės elementų gamyboje. Jų optinių savybių kitimas gali būti panaudotas kuriant naujus nanoįrenginius [1, 2]. Siekiant efektyviai panaudoti molekulinis agregatus, reikia išsiaiškinti priežastis ir sąveikas, kurios lemia optines junginių savybes ir jų pokyčius.

Šiame darbe bus tiriamas agregatus galintis sudaryti ir specifinėmis optinėmis savybėmis pasižymintis 1,3,4-oksadiazolis. Oksadiazoliai yra heterociklinių junginių klasė. Šie junginiai yra naudojami medicinos ir pesticidų chemijoje, polimerų ir medžiagų moksle. Ši medžiaga gali būti naudojama kaip raudonieji luminescenciniai spinduoliai. Eksperimentiškai oksadiazolių luminescencinės savybės yra tiriamos juos prijungiant prie dendrimerų ir polimerų. Dendrimerai yra labai šakotos struktūros makromolekulės. Jos naudojamos medžiagų moksle ir biomedicinoje. Oksadiazolio monomerais modifikuotų dendrimerų struktūros yra pateiktos 2.a pav. ir 2.b pav. Manoma, kad šakota dendrimerų struktūra gali pagerinti oksksadiazolių liuminescencijos efektyvumą plėvelėse – jų sferinė struktūra galėtų sumažinti tarpmolekulinės oksadiazolių sąveikas [3].

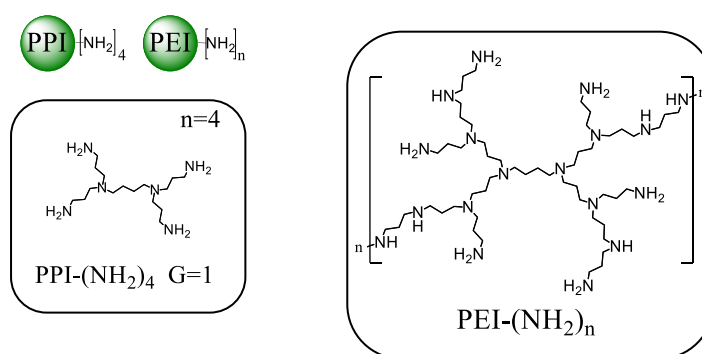
Oksadiazolio monomerais modifikuotus dendrimerus ir polimerus galima panaudoti plėvelių gamyboje. Plonųjų plėvelių panaudojimas mikroelektronikoje ir optoelektronikoje yra ekonomikos varomoji jėga komunikacijų, informacijos apdorojimo bei informacijos saugojimo ir pateikimo pritaikymuose. Pasiekimai šiose srityse išplėtė plėvelių panaudojimą įvairiose kitose srityse, pvz. visų tipų dangų (optinės, dekoratyvinės, nusidėvėjimui atsparios), biotechnologijų, energijos gamybos ir kaupimo srityse [4].

Norint pritaikyti naujas medžiagas reikia suprasti, kas apsprendžia chromoforų ir jų kompleksų spektrines savybes. Tam gali būti naudojami tiek eksperimentiniai, tiek teorinio modeliavimo metodai. Darbo tikslas yra naudojantis kvantinės chemijos metodais paaiškinti 1,3,4-

oksadiazolio chromoforų grupėmis modifikuotų dendrimerų bei polimerų chloroformo tirpalų ir plėvelių eksperimentinius sugerties ir fluorescencijos spektrus. Taip pat išsiaiškinti, kiek kvantinės chemijos metodai yra tinkami šių chromoforų ir jų kompleksų optinėms savybėms aprašyti.

1. Polimerų ir dendrimerų modifikuotų chromoforais tyrimo eiga

Kaip minėta aukščiau, 1,3,4-oksadiazoliu yra modifikuojami dendrimerai ir polimerai. Šio darbo tyrimo objektas - oksadiazolio monomerais modifikuoti poli(propileno-imino) (PPI) dendrimerai ir polietilenoimino (PEI) polimerai. Šių junginių struktūrinės formulės pateiktos 1 pav. Tiriami junginiai buvo gauti PPI dendrimero ir PEI polimero amino funkcines grupes pakeičiant 1,3,4-oksadiazolio monomerais. PPI dendrimerams ir PEI polimerams būdinga šakota struktūra. Dėl šakoto struktūros prie dendrimero vienu metu gali būti prisijungę keturi oksadiazolio monomerai, o polimero atveju šis skaičius yra ribojamas tik polimero grandinės ilgio.



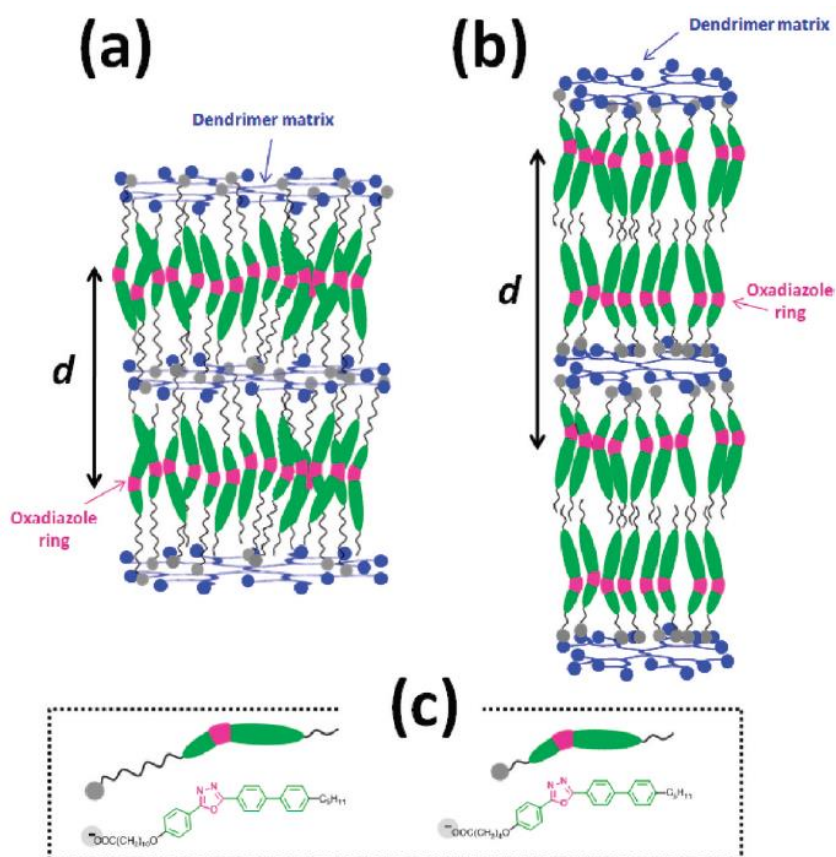
1 pav. Poli(propileno-imino) (PPI) dendrimero ir polietilenoimino (PEI) polimero su amino funkcinėmis grupėmis struktūrinės formulės.

Oksadiazolio chromoforomis modifikuoti PPI dendrimerai ir PEI polimerai eksperimentiškai buvo tiriami prof. Vidmanto Gulbino grupėje Fizinių ir technologijos mokslų centre. Mūsų darbe naudojami eksperimentiniai duomenys buvo gauti šioje grupėje. Eksperimente buvo matuojami PPI dendrimerų ir PEI polimerų modifikuotų oksadiazolio chromoforais chloroformo tirpalo ir tų pačių medžiagų plonos plėvelės sugerties ir fluorescencijos spektrai.

PPI dendrimerų modifikuotų oksadiazolio monomerais išsidėstymo galimybės plonų plėvelių atveju yra pateiktos 2 pav. Šiame paveikslėlyje pateiktos eksperimentiškai nustatytos galimos oksadiazolio monomerais modifikuotų junginių tarpusavio padėtys labai didelės koncentracijos tirpaluose. Oksadiazolio monomerai gali būti arba pilnai persikloję pagrindine oksadiazolio molekulės dalimi, arba dalinai persikloję.

Tiriamo junginio, oksadiazolio, schematinė struktūra yra pateikiama 2.c paveikslėlyje. Šis junginys gali turėti skirtingo ilgio radikalą prijungtą prie kairiojo benzeno žiedo. Mūsų darbe bus

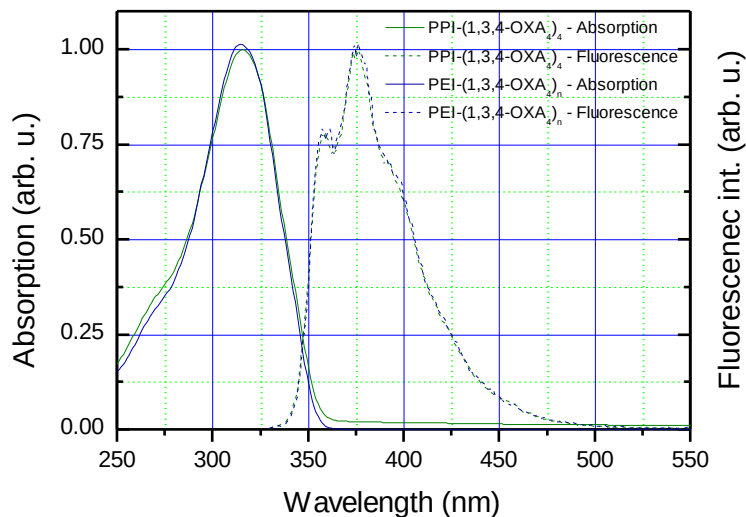
tiriama radikalą $-O-(CH_2)_3-CH_3$ turinti oksadiazolio atmaina. Oksadiazolio pagrindą sudaro keturi žiedai, iš kurių trys yra benzeno žiedai ir vienas heterociklinis žiedas. Heterociklinis žiedas yra sudarytas iš dviejų tarpusavyje dviguba jungtimi susijungusių azoto atomų, prie kurių eilės tvarka, uždarydami žiedą, prisijungę anglis, deguonis ir anglis. Šis heterociklinis žiedas yra išsidėstęs tarp dviejų benzeno žiedų. Visi junginio žiedai tarpusavyje sujungti viengubomis jungtimis ir išsidėstę šia seka: benzeno žiedas, benzeno žiedas, heterociklinis žiedas ir benzeno žiedas. Prie pirmojo benzeno žiedo yra prisijungęs $-(CH_2)_4-CH_3$ radikalas. Prie paskutiniojo benzeno žiedo yra prisijungęs $-O-(CH_2)_3-CH_3$ radikalas.



2 pav. Galimi oksadiazolio agregatai. (a) Smarkiai persiklojusių monomerų atvejis, (b) dalinai persiklojusių monomerų atvejis ir (c) 1,3,4-OKSA₁₀ and 1,3,4-OKSA₄ monomerai [2].

Oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų sugerties ir fluorescencijos spektrai matuoti chloroformo tirpale yra pateikti 3 paveikslėlyje. Sugerties spektrai pateikti ištisine linija, fluorescencijos punktyrine. Iš eksperimentinių spektrų matome, kad fluorescencijos kreivės maksimumas yra pasislinkęs į mažesnių energijų sritį. Sugerties maksimumas yra stebimas ties 315 nm, o fluorescencijos maksimumas ties 375 nm. Poslinkio dydis tarp sugerties ir fluorescencijos maksimumų yra apie 60 nm.

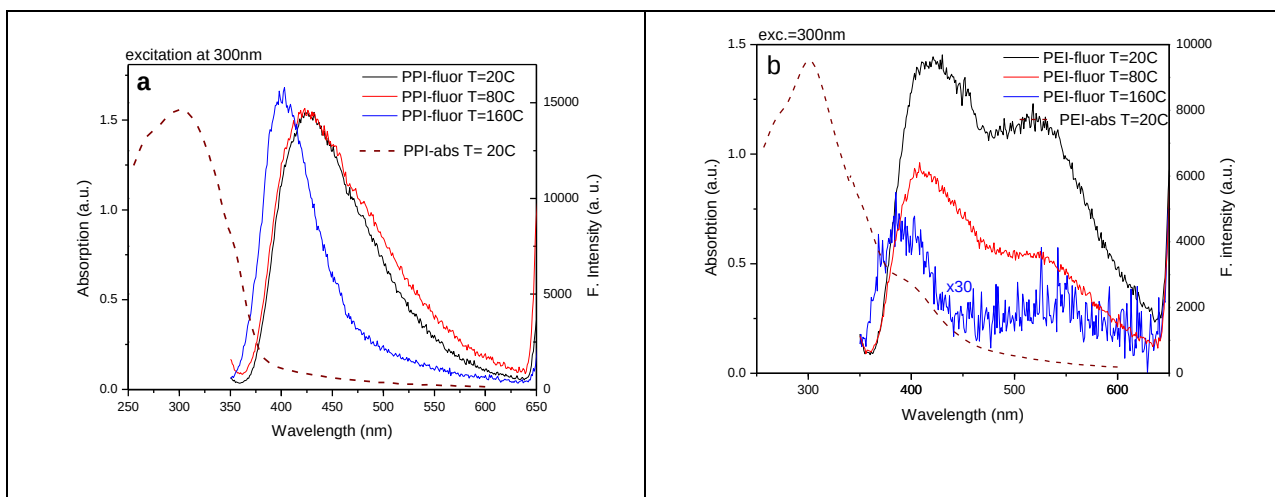
Stebimas kreivės maksimumo poslinkis gali būti paaiškintas tuo, kad po vertikalios sužadavimo molekulės geometrija nėra optimali. Prieš vykstant fluorescencijai molekulė gali relaksuoti, kas ir lemtų sumažėjusią fluorescencijos energiją. Tačiau kol kas nėra aišku, kurios molekulės dalys relaksacijos metu keičiasi ir sukelia šį fluorescencijos maksimumo poslinkį.



3 pav. PPI dendrimerų (žalia) ir PEI polimerų (mėlyna) modifikuotų 1,3,4-oksadiazolo chromoforinėmis grupėmis sugerties (ištininė) ir fluorescencijos (punkttyrinė) spektrai. Matavimai atlikti junginius ištirpinus chloroformo (CHF) tirpiklyje (V. Gulbino grupė, FTMC).

Oksadiazolio chromoforais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų plėvelių eksperimentiniai spektrai pateikti 4 paveikslėlyje. Iš pateiktų rezultatų matome, kad PPI dendrimerų modifikuotų oksadiazolio chromoforais plėvelių sugerties ir fluorescencijos spektrų kreivės kokybiškai yra tokios pat, kaip ir tirpalo spektrų. Tačiau galima pastebėti, kad plėvelėje sugerties kreivės maksimumas yra ties 315 nm, kaip ir tirpale, o fluorescencijos maksimumas ties 400 nm (20°C temperatūroje). Šiuo atveju skirtumas tarp sugerties ir fluorescencijos yra apie 100 nm.

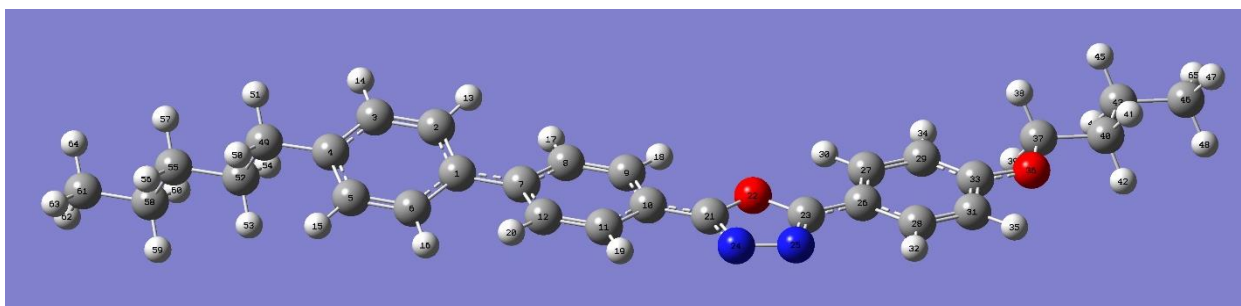
Oksadiazolio chromoforais modifikuotų PEI polimerų plėvelių sugerties spektro kreivė kokybiškai yra panaši tiek į tirpalo, tiek į modifikuotų PPI dendrimerų sugerties kreives. Jos maksimumas yra ties 315 nm. Tačiau nagrinėjant fluorescencijos spektro kreivę galima pastebėti, kad, priešingai nei visi anksčiau nagrinėti atvejai, ši kreivė turi du maksimumus. Vienas maksimumas yra ties 400 nm, o antrasis ties 550 nm. Modifikuoto polimero plėvelėje yra atsiradęs papildomas spektrinis maksimumas, kuris yra pasislinkęs daugmaž 150 nm nuo vienintelio fluorescencijos maksimumo modifikuoto dendrimero plėvelėje. Šiuo metu nėra aiškios papildomo modifikuoto polimero fluorescencijos maksimumo atsiradimo priežastys.



4 pav. PPI dendrimerų (a) ir PEI polimerų (b) modifikuotų 1,3,4 oksadiazolio chromoforinėmis grupėmis plėvelių sugerties (punktyrinė linija) spektras išmatuotas kambario temperatūroje ir fluorescencijos (ištisinės linijos) spektrai išmatuoti esant 20, 80 ir 160C temperatūroms (V. Gulbino grupė, FTMC)

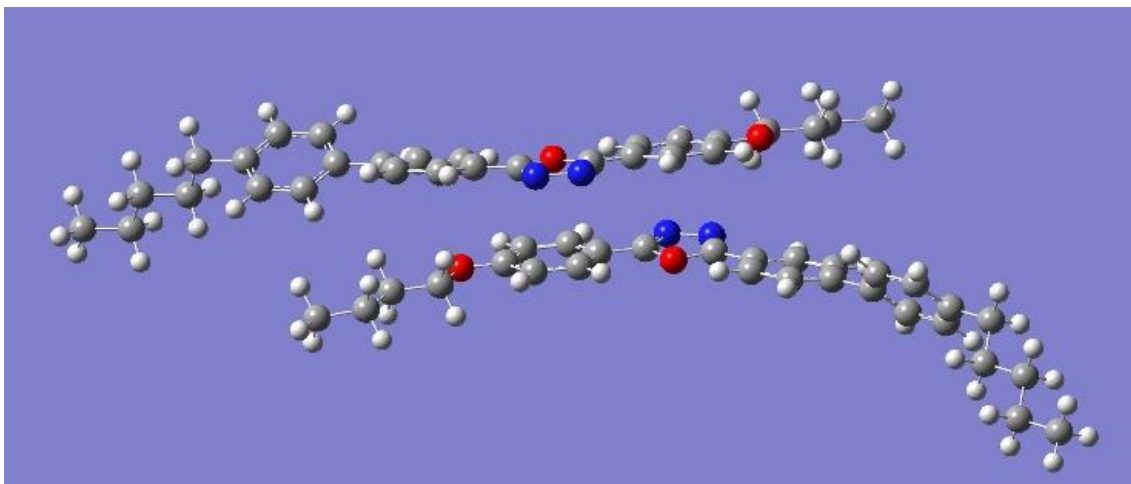
Šiame darbe bus nagrinėjamos tokių nebūdingų oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų sugerties ir fluorescencijos spektrų priežastys. Vienas iš pagrindinių iššūkių būtų nustatyti PEI polimero fluorescencijos spektro kreivėje atsirandančio papildomo maksimumo priežastis. Darbe pateiktų eksperimentinių rezultatų paaiškinimus bus bandoma gauti modeliuojant junginius kvantinės chemijos metodais.

Visa junginio π sistema yra lokalizuota oksadiazolio monomere. Nei dendrimero, nei polimero matricos neturi π sistemų. Matome iš 2 pav., kad plėvelėse oksadiazolio monomerai prijungti prie dendrimerų ir polimerų matricų gali smarkiai persidengti. Galima spręsti, kad oksadiazolio chromoforų π sistemų persidengimas lemia PPI polimero fluorescencijos spektro maksimumą ties 550 nm. Kadangi tiek dendrimerų, tiek polimerų modifikuotų oksadiazolio monomerais struktūros tirti kvantinės chemijos metodais negalime dėl labai didelių skaičiavimo sąnaudų, šiame darbe modeliuosime tik chromoforines grupės monomerą, kurio molekulinė struktūra yra pateikta 5 pav. ir mažą jų agregatą – dimerą, pateiktą 6 pav.



5 pav. Modeliuojamas oksadiazolio monomeras

Manome, kad monomero π sistemos pokytis ir sąveika su kitų oksadiazolio monomerų π sistemomis lemia oksadiazolio chromoforais modifikuoto PEI polimero plėvėlės spektrą. Todėl šiuo atveju bus nagrinėjamas ir dviejų monomerų agregatas siekiant išsiaiškinti kelių oksadiazolio molekulių sąveikos įtaką fluorescencijos spektrui.



6 pav. Modeliuojamas oksadiazolio dimeras

Pasirinkta darbo tyrime naudoti tankio funkcionalo ir laikinės tankio funkcionalo teorijos kvantinės chemijos metodus. Tyrimo pradžioje naudojantis tankio funkcionalo teorija ir keletu skirtingų tankio funkcionalų modeliuojamas oksadiazolio monomeras. Monomero modeliavimui buvo naudojami šie tankio funkcionalai: B3LYP, BHANDHLYP, PBE1PBE, CAMB3LYP, LCBLYP. Funkcionalai pasirinkti kaip dažniausiai naudojami π sistemų tyrimuose ir duodantys patikimus rezultatus. Lyginant gautus oksadiazolio monomero modeliavimo rezultatus su eksperimentiniais duomenimis buvo išrinktas tolimesniems skaičiavimams geriausiai eksperimentinius rezultatus atspindintis tankio funkcionalas. Naudojantis pasirinktu tankio funkcionalu toliau analizuojama oksadiazolio monomero struktūra bei sugerties ir fluorescencijos spektrai. Išanalizavus oksadiazolio monomerą, naudojant tą patį teorijos artinį, buvo modeliuojamas oksadiazolio dimeras. Visi šio darbo skaičiavimai buvo atlikti naudojantis Vilniaus universiteto atviros prieigos centro „HPC Saulėtekis“ superkompiuteriu „Fizika 20000“ [5] ir Gaussian 09 [6] programų paketu.

2. Skaičiavimo metodai

2.1. Hartree-Fock metodas

Hartree-Fock metodas yra viendalelis artinys [7]. Šiame artinyje laikome, kad kiekvienas elektronas molekulėje juda branduolių ir suvidurkintame kitų elektronų lauke. Visos sistemos banginė funkcija yra nuo vieno elektrono koordinatų priklausančių banginių funkcijų darinys:

$$\psi^o = \psi_a^o(1)\psi_b^o(2) \dots \psi_z^o(n). \quad (1)$$

Siekiant įskaityti elektronų sukinines funkcijas ir kad sistema nepažeistų Paulio draudimo principo molekulės banginę funkciją užrašome Slater determinantu. Tada sistemos pilnutinė banginė funkcija yra:

$$\psi^o(x; R) = (n!)^{-1/2} \det|\varphi_a(1)\varphi_b(2) \dots \varphi_z(n)| \quad (2)$$

Sukininės orbitalės φ_u , kur $u = a, b, \dots, z$, yra ortonormuotos. Orbitalės yra sudarytos iš sukininės, ir iš erdvinės dalių.

Siekiant patikslinti skaičiavimus reikia atsižvelgti į elektronų tarpusavio stūmą. Ši stūma yra „suvidurkinama“. Tai reiškia, kad elektronai yra statiniame atomų branduolių elektriniame lauke ir vidutiniame visų likusių elektronų elektriniame lauke.

Sukininės orbitalės, geriausiai apibūdinančios n elektronų sistemos bangines funkcijas, yra randamos variaciniu metodu ieškant pilnos energijos minimumo naudojantis funkcionalu

$$E = \frac{\int \psi^*(x; R) H \psi(x; R) dx}{\int \psi^*(x; R) \psi(x; R) dx} \quad (3)$$

Hartree-Fock lygtis sukininei orbitalei $\varphi_a(1)$, kur elektronas 1 yra φ_a sukininėje orbitaleje, užrašoma

$$f_1 \varphi_a(1) = \varepsilon_a \varphi_a(1) \quad (4)$$

Fock operatorius (f_1):

$$f_1 = h_1 + \sum \{U_u(1) - K_u(1)\}. \quad (5)$$

Fock operatoriaus išraiškoje naudojamas operatorius J_u yra Kulono integralas ir yra lygus:

$$J_u(1)\varphi_a(1) = j_0 \left\{ \int \varphi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_u(2) dx_2 \right\} \varphi_a(1), \quad (6)$$

o operatorius K_u yra pakaitinis integralas:

$$K_u(1)\varphi_a(1) = j_0 \left\{ \int \varphi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) dx_2 \right\} \varphi_u(1). \quad (7)$$

Abiejuose integraluose naudojamas daugiklis j_0 yra

$$j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (8)$$

Kiekviena sukininė orbitalė yra gaunama sprendžiant Hartree-Fock lygtį su atitinkamu Fock operatoriumi f_i . Tačiau Fock operatorius f_i priklauso nuo visų kitų $n - 1$ elektronų sukininių orbitalių. Reiškia, norint sudaryti Hartree-Fock lygtis, reikia iš anksto žinoti sprendinį.

Skaiciuojant Hartree-Fock metodu imamas bandomasis sukininių orbitalių rinkinys, kuriuo naudojantis yra konstruojamas Fock operatorius f_i . Naudojantis gautu operatoriumi yra sprendžiamos lygtys ir gaunamas naujas sukininių orbitalių rinkinys, kuriuo pagalba kuriamas jau naujas Fock operatorius. Šis ciklas yra kartojamas, kol yra pasiekiami iš anksto numatyti konvergavimo kriterijai.

2.2. Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo teorija yra pagrįsta dviejomis Kohn ir Hohenberg suformuluotomis teoremomis [7, 8]. Pirmoji Hohenberg ir Kohn teorema yra egzistavimo teorema. Pagal ją visos molekulės savybės gali būti nustatytos naudojantis molekulės elektronų tankio funkcija $\rho(x, y, z)$. Sistemai, turinčiai n elektronų, $\rho(\vec{r})$ aprašo pilnutinį elektronų tankį erdvės taške $\vec{r}$. Teorema teigia, kad molekulės energiją galima rasti naudojantis elektronų tankio funkcija

$$\rho(x, y, z) \rightarrow E. \quad (9)$$

Ši teorema atveria galimybes naujam skaičiavimo metodui.

Antroji Hohenberg ir Kohn teorema yra tankio funkcionalo teorijos analogija banginės funkcijos variancijos teoremai. Hohenberg ir Kohn antrąją savo teorema įrodė, kad, kaip ir molekulinę orbitalių teorijoje, elektronų tankis paklūsta variaciniam principui. Pagal ją bet kuri bandomoji elektronų tankio funkcija duos energiją didesnę (arba lygią) tikrajai pagrindinės būsenos energijai. Tankio funkcionalo teorija pagrįstuose molekulinuose skaičiavimuose elektroninė energija gauta iš bandomojo elektronų tankio yra elektronų judančių atomų branduolių kuriamame lauke

energija. Šis branduolinis potencialas yra vadinamas išoriniu potencialu, nes atomų branduoliai santykinai yra išorėje, jeigu mūsų nagrinėjama sistema yra tik elektronai. Branduolių potencialas žymimas $V(\vec{r})$, o elektronų energija E_V . Antroji teorema yra užrašoma šitaip

$$E_V[\rho_t] \geq E_0[\rho_0], \quad (10)$$

čia ρ_t yra bandomasis elektronų tankis ir $E_0[\rho_0]$ yra tikroji pagrindinės būsenos energija, atitinkanti tikrąjį elektronų tankį ρ_0 . Bandomasis tankis turi tenkinti sąlygas:

$$\int \rho_t(\vec{r}) d\vec{r} = n, \quad (11)$$

čia n yra elektronų skaičius molekulėje. Tai yra analogija banginės funkcijos normavimo sąlygai – elektronų skaičius susumuotas visoje erdvėje turi būti lygus elektronų skaičiui molekulėje. Taip pat

$$\rho_t(\vec{r}) \geq 0, \quad (12)$$

nes visiems $\vec{r}$ elektronų skaičius tūrio elemente negali būti neigiamas.

Taigi, iš principo, galima rinktis skirtingus elektronų tankius duodančius žemesnę energiją, kuri yra vis arčiau tikrosios. Tačiau nėra aiškaus būdo pasirinkti elektronų tankį. Iš kitos pusės, tankio funkcionalo metodo pasirinkimas yra motyvuojamas galimybe atsisakyti banginių Shrödinger lygčių sprendimo.

Hohenberg ir Kohn nepasiūlė metodo skaičiuoti sistemos savybes naudojantis elektronų tankio funkcionalu. Praktinį metodą pasiūlė Kohn ir Sham (KS). KS metodas remiasi dvejomis pagrindinėmis idėjomis: (1) Pilnutinė molekulinės energija yra užrašoma kelių dėmenų suma. Tačiau vieno iš jų, pakaitinio koreliacinio funkcionalo E_{xc} analizinė išraiška nėra žinoma. (2) KS skaičiavimuose pradinis elektronų tankis, KS orbitalės bei jų energijos pasirenkami iš supaprastintų metodų. Pradinis spėjimas yra naudojamas iteracijomis tobulinti pradines orbitales ir energijas panašiu būdu, kaip ir Hartree-Fock suderintinio lauko metode. Galutinės KS orbitalės yra naudojamos suskaičiuoti elektronų tankį, kuris naudojamas apskaičiuoti energiją.

Remiantis pagrindine tankio funkcionalo idėja, kad elektroninės sistemos energiją galima aprašyti naudojantis bendru elektronų sistemos tikimybės tankiu ρ , sistemai, turinčiai n elektronų, $\rho(\vec{r})$ aprašo pilnutinį elektronų tankį tam tikrame erdvės taške $\vec{r}$. Sistemos energiją galime užrašyti taip:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ni}[\rho(\vec{r})] + V_{ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (13)$$

čia dėmenys yra atitinkamai: nesaveikaujančių elektronų kinetinė energija, branduolių-
elektronų sąveika, klasikinė elektronų tarpusavio stūma, kinetinės energijos pataisa atsirandanti dėl
sąveikaujančių elektronų ir visos neklasikinės pataisos elektronų tarpusavio stūmos energijai.

Tankio funkcionalo teorijos metodas įskaito elektronų sąsają ir nereikalauja daug
skaičiavimo.

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \psi_i(r_1) dr_1 - j_0 \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{l1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho], \quad (14)$$

čia $\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2$, ψ_i yra vienelektroninės erdvinės orbitalės. Paskutinis narys yra sistemos
pakaitinė koreliacijos energija E_{xc} , kuri taip pat atsižvelgia į visas neklasikines elektronų tarpusavio
sąveikas. Būtent šios sistemos tankio funkcionalo dalies analizinė forma nėra žinoma. Sistemos
energijos nariai ΔT ir ΔV_{ee} yra įtraukiami į dėmenį E_{xc} .

Pakaitinis koreliacijos potencialas V_{xc} yra randamas kaip pakaitinės-koreliacijos energijos
išvestinė:

$$V_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (15)$$

Siekiant nustatyti KS orbitales, gali būti naudojama procedūra panaši į metodą naudojamą
molekulinių orbitalių teorijoje. KS orbitalės yra skleidžiamos bazinių funkcijų rinkiniu, o skleidimo
koeficientai nustatomi sprendžiant tikrines lygtis analogiškai Hartree-Fock metodui.

Kadangi tiksli E_{xc} funkcionalo formulė nežinoma, yra naudojama tik apytikslė tankio
funkcionalo išraiška [7]. Apytikslė funkcionalo išraiška nėra variacinė, tai reiškia, kad galima gauti
energiją, kuri yra žemesnė nei tikroji energija. Kohn ir Sham metode skaičiavimai yra atliekami
naudojantis suderintinio lauko iteracine procedūra.

2.3. Nuo laiko priklausanti tankio funkcionalo teorija

Nuo laiko priklausančioms sistemoms sprendinio egzistavimo teorema negalėjo būti
parodyta, kaip stacionarioms sistemoms Hohenberg ir Kohn pirmosios teoremos atveju [9].
Tradicinės Hohenberg ir Kohn teoremos įrodymas yra pagrindžiamas Rayleigh-Ritz variaciniu
principu. Nuo laiko priklausančioms sistemoms taikyti energijos minimumo variacinio principo
negalima.

Nestacionarioji tankio funkcionalo teorija remiasi Runge ir Grosso teorema bei Leeuwen teorema [10]. Runge'o ir Grosso teoremoje parodoma, kad elektronų tankio funkcija vienareikšmiškai išreiškiama per išorinį potencialą $v(\vec{r}, t)$ ir atvirkščiai. Leeuwen teoremoje parodoma, kad daugelio dalelių sistemai galima rasti skirtingų dalelių nuo laiko ir elektronų tankio priklausančią išorinę potencinę energiją ir dalelių sąveikos energiją. Sistemos veikimo integralas

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \varphi(t) \left| \frac{i\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \varphi(t) \right\rangle \quad (16)$$

yra priklausantis nuo laiko tankio funkcionalas $A(\rho)$. Tačiau šis tankio funkcionalas Shrödinger lygties sprendinį duoda tik stacionaraus taško atveju.

Sprendžiant Shrödinger lygtį su nuo laiko priklausančiu išoriniu potencialu $v(\vec{r}, t)$ ir fiksuota pradine būsena φ_0 gaunamos $\varphi(t)$ ir elektronų tankiai yra aprašomi

$$\rho(\vec{r}, t) = \langle \varphi(t) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \varphi(t) \rangle, \quad (17)$$

kur

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_s \hat{\psi}_s^*(\vec{r}) \times \hat{\psi}_s(\vec{r}) \quad (18)$$

visiems laiko momentams. $A(\rho)$ turi stacionarų tašką ties tikslu sistemos elektronų tankiu, t.y. tikslus elektronų tankis gali būti paskaičiuojamas naudojantis Eulerio lygtimi,

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\vec{r}, t)} = 0. \quad (19)$$

Tikslus sistemos nuo laiko priklausantis tankio funkcionalas gali būti apskaičiuojamas iš

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j \varphi_j^*(\vec{r}, t) \varphi_j(\vec{r}, t), \quad (20)$$

lygtyje naudojamos viendalelės orbitalės $\varphi_j(\vec{r}, t)$ tinka laikinei Shrödinger lygčiai

$$\left(\frac{i\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_j(\vec{r}, t) = v_{eff}[\vec{r}, t; \rho(\vec{r}, t)] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (21)$$

su efektiniu potencialu, kuris apibrėžiamas taip

$$v_{eff}[\vec{r}, t; \rho(\vec{r}, t)] = v(\vec{r}, t) + \int d^3r' \rho(\vec{r}', t) w(\vec{r}, \vec{r}') + \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \quad (22)$$

Nestacionariųjų Kohn ir Sham lygčių sprendimui negalima taikyti suderintinio lauko metodo, nes efektinis potencialas yra nuo laiko bei elektronų tankio priklausanti funkcija. Naudojantis nuo laiko priklausančia tankio funkcionalo teorija iš pradžių yra pasirenkamos Kohn ir Sham pagrindinių

būsenų orbitalės. Naudojantis šiomis orbitalėmis yra skaičiuojamas pradinis sistemos elektronų tankis $\rho(\vec{r}, t = 0)$. Kiekvienu laiko momentu t , kai $t_0 < t < t_1$, pasirenkama elektronų tankio funkcionalo vertė $\rho(\vec{r}, t)$. Sprendžiant nuo laiko priklausančių Kohn ir Sham lygčių sistemą su efektyviu potencialu (22) sistemos banginės funkcijos yra tikslinamos naudojantis ankstesnės iteracijos metu pasirinktu tankio funkcionalu. Su naujomis banginėmis funkcijomis yra tikslinamas tankio funkcionalas. Šis tankio funkcionalas yra palyginamas su buvusiu ankstesnėje iteracijoje. Jeigu gautasis tankio funkcionalas neatitinka konvergavimo sąlygų, toliau vykdoma iteracinė procedūra gauti reikalingo tikslumo elektronų tankio funkcionalą.

Daugelio dalelių sistemos energija nuo laiko priklausančioje tankio funkcionalo teorijoje yra aprašoma kaip energijų skirtumas tarp pagrindinės ir sužadintosios būsenų. Šios teorijos atžvilgiu sužadinimas yra vertinamas kaip dinaminis procesas, kurio metu vyksta šuolis tarp dviejų skirtingų būsenų. Tokiu atveju sužadinimo energija yra charakteringas dažnis, kuriuo apibūdinami pakitimai šuolio metu.

2.4. Bazinės funkcijos

Bazinių funkcijų rinkinys yra matematinių funkcijų rinkinys, kurių tiesinė kombinacija sudaro molekulinę orbitalę [8, 11, 12]. Funkcijos paprastai yra centruotos ant atomų branduolių. Molekulinių orbitalių aprašymas naudojant tiesinę bazinių funkcijų aproksimaciją yra vadinamas LCAO (anglų k. santrumpa - linear combination of atomic orbitals). Naudojamos funkcijos nebūtinai yra tradicinės atominės orbitalės. Jos gali būti bet koks matematinių funkcijų rinkinys, kuriomis patogiau naudotis ir kurių tiesinės kombinacijos atvaizduoja molekulinės orbitales. Fizikine prasme bazinės funkcijos aprašo elektronų pasiskirstymą aplink atomo branduolį ir sudarius atomų bazinių funkcijų kombinaciją gauname elektronų pasiskirstymo molekulėje aprašymą.

Elektrono pasiskirstymas atome gali būti atvaizduotas keletu skirtingų būdų. Naudojamos yra vandeniliškos funkcijos, paremtos Shrödinger lygties sprendiniais vandenilio atomui, polinominės funkcijos su pritaikomais parametrais, Slater funkcijos ir Gaussian funkcijos. Iš šių pateiktų funkcijų matematiškai paprasčiausios yra Slater ir Gaussian funkcijos. Todėl būtent šių tipų funkcijos yra šiuo metu paprastai naudojamos kaip bazinės funkcijos molekuliniams skaičiavimams. Šiuo metu dėl istorinių aplinkybių dažniausiai yra naudojamos Gaussian orbitalės.

Naudojama Gaussian bazinių funkcijų dekartinė išraiška

$$\chi_{GO}(n, l, m) = N(\alpha, l, m, n) x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}, \quad (23)$$

$$N(\alpha, l, m, n) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{\alpha^{l+m+n+(3/2)} 2^{2(l+m+n)}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{1/2}. \quad (24)$$

Naudojami platesni padalinieji valentiniai (arba valentiniai double zeta) bazinių funkcijų rinkiniai. Juose valentinių elektronų sluoksnio radialiosios dalys yra sudarytos iš dviejų grupių.

Turimą bazinių funkcijų rinkinį galima išplėsti papildant jį poliarizacinėmis funkcijomis. Šis papildymas pasireiškia pirmo ir antro periodo elementų atomų bazines funkcijas papildant viena d funkcija, o H atomui papildomai pridedama viena p funkcija.

Dauguma molekulinų kvantinės mechanikos metodų (SCF, CI, trikdžių teorija) skaičiavimai yra pradami pasirenkant bazinių funkcijų rinkinį χ_r , kuris naudojamas aprašyti molekulinės orbitales φ_i , kaip $\varphi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$. Tinkamas bazinių funkcijų rinkinio pasirinkimas yra svarbus sėkmingiems molekuliniam skaičiavimams.

Šio darbo skaičiavimuose buvo naudojamas 6-31g(d,p) bazinių funkcijų rinkinys. Tai reiškia, kad šis bazinių funkcijų rinkinys turi 6 Gauss funkcijas 1s elektrono funkcijos radialiojoje dalyje bei atitinkamai 3 ir 1 Gauss funkcijas valentinėje grupėje. Taip pat šis bazinių funkcijų rinkinys yra išplėstas poliarizacinėmis funkcijomis p ir d.

3. Skaičiavimo rezultatai

3.1. Tankio funkcionalo pasirinkimas

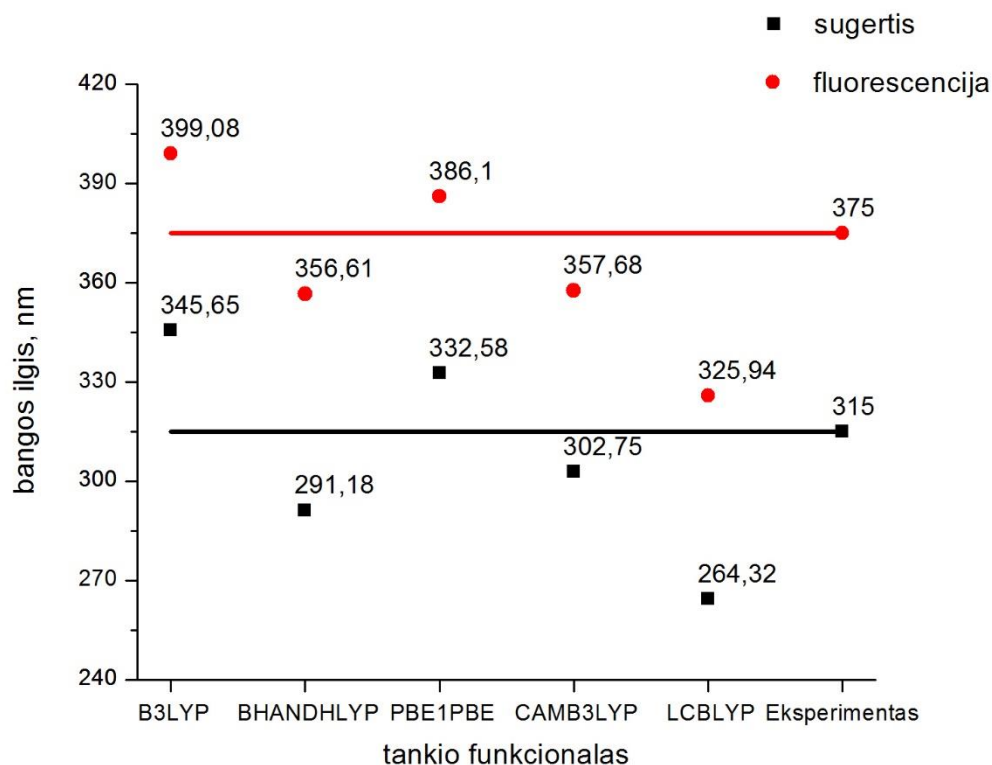
Tiriamų junginių elektroninei struktūrai ir elektroniniams spektrams skaičiuoti buvo pasirinktas tankio funkcionalo metodas. Tankio funkcionalo teorijos metodai, jeigu jie iš principo tinkami sistemoms aprašyti, duoda artimas eksperimentiniams elektroninių sužadinių energijų vertes. Esminis metodo bruožas, jis gali aprašyti elektroninio sužadinimo būsenas, kurios iš esmės yra vienelektronio pobūdžio, o mūsų tiriamos sistemos kaip tik tokios ir yra. Kitas esminis tankio funkcionalo teorijos taikymo elementas – konkretaus funkcionalo pasirinkimas. Tai atliekama tiek remiantis literatūros šaltiniais, tiek atliekant sistemos testinius skaičiavimus ir lyginant rezultatus su turimais eksperimentiniais. Šiuo metu yra naudojama daug skirtingų tankio funkcionalų, skirtingai įvertinančių pakaitinę koreliacijos energiją. Kadangi skirtingi funkcionalai skirtingai atsižvelgia į molekulės vidines sąveikas, jie visi duoda skirtingus rezultatus, kurių nei vienas nėra absoliučiai tikslus. Todėl siekiant rezultatų tikslumo pirmasis šio tyrimo žingsnis yra nustatyti tinkamiausią ir tiksliausius rezultatus duodantį tankio funkcionalą.

Šiam tikslui pasiekti buvo modeliuojami oksadiazolio monomerai naudojantis skirtingais tankio funkcionalais. Buvo pasirinkti populiariausi ir dažniausiai naudojami tankio funkcionalai: B3LYP, BHANDHLYP, PBE1PBE, CAMB3LYP ir LCBLYP.

Naudojantis minėtais tankio funkcionalais pagrindinėje elektroninėje būsenoje (S0) buvo optimizuoti oksadiazolio monomero geometriniai parametrai. Naudojantis optimizuoto pagrindinėje būsenoje oksadiazolio monomero geometrija buvo skaičiuojama optimizuotos pagrindinės būsenos monomero sužaditimai. Oksadiazolio monomero geometriniai parametrai taip pat buvo optimizuoti pirmojoje sužadintoje (S1) būsenoje. Taip gauta sužadavimo S0->S1 energija buvo lyginama su fluorescencijos spektro maksimumu. Visi monomero skaičiavimai šiame etape buvo atliekami atsižvelgiant į tirpiklio (chloroformo) įtaką, kadangi eksperimento rezultatai buvo gauti naudojant šį tirpiklį. Tirpiklio įtaka buvo įskaitoma naudojantis PCM metodu.

Oksadiazolio monomero spektrą iš principo galime laikyti tiek PPI dendrimero, tiek PEI polimero modifikuotų šiais chromoforais chloroformo tirpale spektru. Kadangi mažos koncentracijos tirpale oksadiazolio monomerai yra santykinai dideliu atstumu vienas nuo kito, galime nepaisyti galimai egzistuojančios mažos oksadiazolio monomerų tarpusavio sąveikos. 7 pav. pateiktos oksadiazolio monomero sugerties ir fluorescencijos spektrų energijos, gautos naudojantis skirtingais tankio funkcionalais. Grafike ištisine linija yra atidėti oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpale sugerties ir fluorescencijos spektrų maksimumai.

Visi naudoti tankio funkcionalai davė rezultatus artimus eksperimentiniams. Kaip ir reikėjo tikėtis nei vienas iš naudotų tankio funkcionalų nedavė labai tikslaus sprendinio. Tolimesniems skaičiavimams renkantis tankio funkcionalą atsižvelgėme į mažiausią nuokrypį nuo eksperimentinių fluorescencijos duomenų duodantį tankio funkcionalą. Artimiausius eksperimentiniams duomenims rezultatus duoda PBE1PBE ir CAMB3LYP tankio funkcionalai.



7 pav. Sugerties ir fluorescencijos spektrų maksimumų bangų ilgiai gauti modeliuojant monomerą bei naudojant įvairius tankio funkcionalus.

PBE1PBE tankio funkcionalo rezultatai duoda žemesnes energijas negu eksperimentiniai duomenys - 17 nm sugerties spektre ir 11 nm fluorescencijos spektre. CAMB3LYP funkcionalai priešingai duoda aukštesnes energijos vertes nei eksperimentiniai duomenys - 13 nm sugertyje ir 18 nm fluorescencijoje. Naudojantis šiais rezultatais buvo nuspręsta tolimesniuose skaičiavimuose naudoti PBE1PBE tankio funkcionalą, kadangi juo gaunama artimesnė energija eksperimentinei fluorescencijos spektre. Fluorescencija mūsų darbui yra aktualesnė, kadangi būtent PEI polimerų plėvelių fluorescencijoje turime nebūdingą maksimumą ties 550 nm.

3.2. Monomero modeliavimas

Platesnius oksadiazolio monomero skaičiavimų rezultatus pateikiame naudodami pasirinktą PBE1PBE tankio funkcionalą. Apskaičiuoti oksadiazolio monomero sugerties ir fluorescencijos spektrai turėtų atspindėti šiais monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų spektrus, ypač kai eksperimentai buvo atliekami mažos koncentracijos tirpaluose.

Oksadiazolio monomero pirmieji trys optimizuotos pagrindinės elektroninės būsenos sužadainimai yra pateikiami 1 lentelėje. Aukštesni sužadainimai nebepateikiami, nes aukštesnėse energijose nebebuvo matuojamas eksperimentinis spektras. Iš pateiktos lentelės galime pastebėti, kad tik pirmasis pagrindinės būsenos sužadainimas turi osciliatoriaus stiprį didesnę už 0,1. Aktyvus sužadainimas vyksta iš aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) į žemiausią neužimtą molekulinę orbitalę (LUMO). Šio sužadainimo energija yra apie 332 nm, kas kaip minėta ankstesniame skyriuje gana arti eksperimentinio rezultato (apie 315 nm). Kiti sužadainimai yra tamsiniai ir tikimybė įvykti tokiems sužadainimams yra labai maža. Kitų sužadintų būsenų energijos yra aukštesnės ir nebuvo matuotos oksadiazoliu modifikuotų polimerų ir dendrimerų chloroformo tirpalų spektriniuose eksperimentuose.

1 lentelė. Oksadiazolio monomero pagrindinės (S0) būsenos energijos ir osciliatorių stipriai chloroformo aplinkoje.

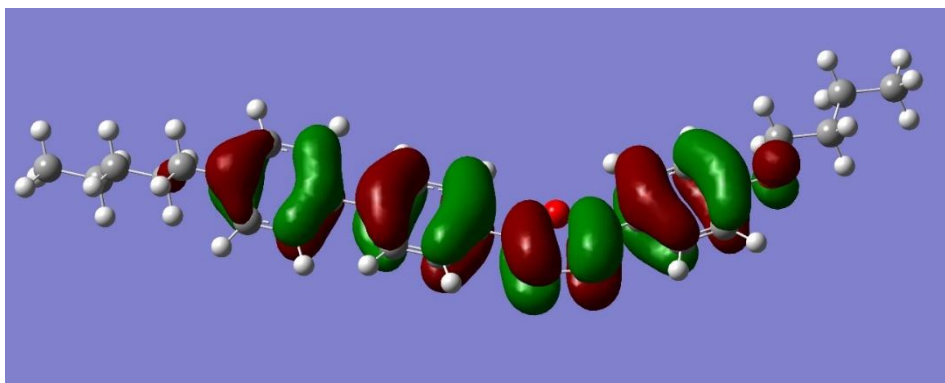
Sužadinta būsena	Sužadainimo pobūdis (svorinis daugiklis)	Osciliatoriaus stipris	Bangos ilgis, nm	Sužadainimo energija, eV
S1	118 ->119 (0.70030)	f=1.5614	332.58	3.73
S2	117 ->119 (0.69397)	f=0.1131	279.01	4.44
S3	114 ->119 (0.27164) 115 ->119 (-0.21794) 118 ->120 (0.47441) 118 ->121 (0.30312) 118 ->122 (-0.13494)	f=0.0665	264.69	4.68

Optimizuotas pirmosios sužadintosios būsenos oksadiazolio monomero spektras kartu su osciliatorių stipriais yra pateiktas 2 lentelėje. Šioje lentelėje matome, kad analogiškai su pagrindinės būsenos monomero spektru, pirmosios sužadintosios būsenos spektras irgi turi tik vieną aktyvią liniją ties 386 nm. Ši energija atitinka eksperimentinio matavimo fluorescencijos 375 nm maksimumą. Modeliuojant monomerą kol kas negalime paaiškinti atsirandančio papildomo polimerų plėvelės fluorescencijos maksimumo ties 550 nm ir dendrimerų bei polimerų plėvelių fluorescencijos maksimumo poslinkio nuo 375 nm iki 400 nm.

2 lentelė. Oksadiazolio monomero pirmosios sužadintos (S1) būsenos energijos ir osciliatorių stipriai chloroformo aplinkoje.

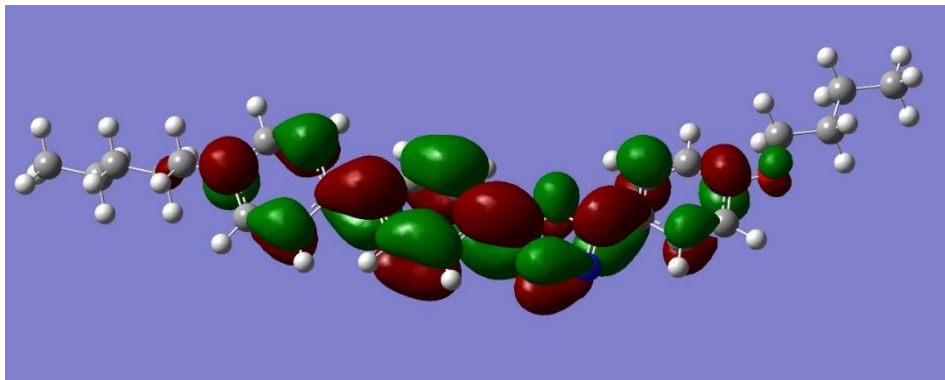
Sužadinta būsena	Sužadinimo pobūdis (svorinis daugiklis)	Osciliatoriaus stipris	Bangos ilgis, nm	Sužadinimo energija, eV
S1	118 ->119 (0.70457)	f=1.6789	386.10	3.21
S2	117 ->119 (0.60144) 118 ->120 (0.35993)	f=0.0718	305.61	4.06
S3	115 ->119 (0.69086)	f=0.0002	285.01	4.35

S0 būsenoje optimizuoto oksadiazolio monomero HOMO orbitalė pateikta 8 pav. Šioje molekulinėje orbitalėje elektronai yra lokalizuoti ant monomerą sudarančių molekulinį žiedų. HOMO orbitalė visiškai nedengia molekulės radikalų esančių jos kraštuose. Vizualiai galime matyti, kad orbitalė išsidėsčiusios tolygiai ant benzeno ir heterociklinio žiedų.



8 pav. Oksadiazolio monomero pagrindinės būsenos HOMO orbitalė.

9 pav. pateikta S0 būsenoje optimizuoto oksadiazolio monomero LUMO orbitalė. Matome, kad taip pat, kaip ir HOMO orbitalė, ši orbitalė neišplitusi į molekulės kraštus ir yra koncentruota ant molekulės žiedų. LUMO orbitalė yra išsidėsčiusi ne ant pačių žiedų, bet daugiausiai dengia molekulinę jungtis tarp žiedų bei žiedų jungtis, kurios nesijungia tiesiogiai su jungtimis tarp žiedų. Orbitalė nėra tolygiai pasiskirsčiusi visuose molekulės žieduose. LUMO orbitalė yra koncentruota molekulės centre. Abi, HOMO ir LUMO, orbitalės yra π molekulinės orbitalės.



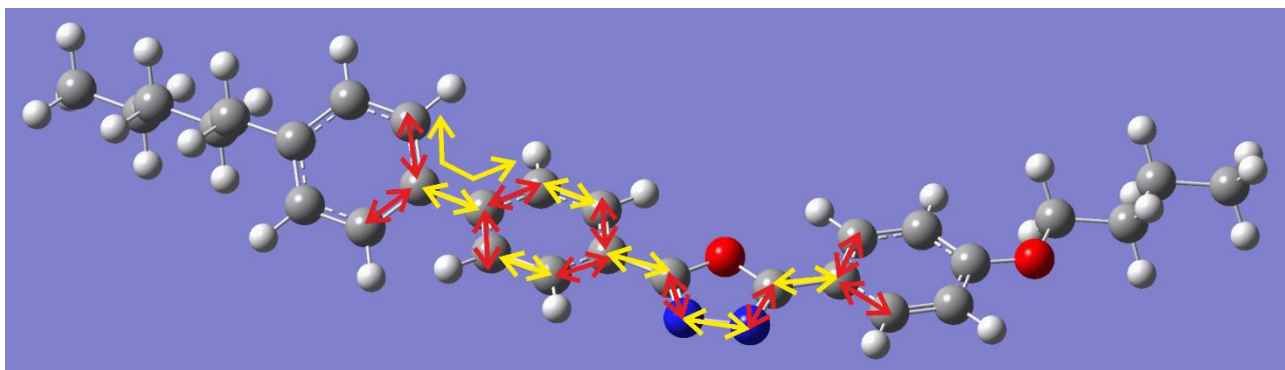
9 pav. Oksadiazolio monomero pagrindinės būsenos LUMO orbitalė.

Žemiausias aktyvus šuolis vyksta iš HOMO į LUMO orbitalę. Matome, kad įvykus sužadinimui molekulinė orbitalė persiskirsto taip, kad vietoje monomerą sudarančių žiedų orbitalė dengia jungtis tarp jų ir truputi koncentruojasi į molekulės centrą. HOMO ir LUMO molekulinė orbitalių išsidėstymas ir pokyčiai ant molekulės žiedų pagrindžia prielaidą, kad sugerties ir fluorescencijos spektrus lemia π sistema sudaryta iš trijų benzeno ir vieno hetereociklinio žiedų.

Nagrinėjant monomero orbitales gautas analizuojant optimizuotą pagrindinę monomero būseną buvo pastebėta, kad oksadiazolio monomero molekulinės HOMO ir LUMO orbitalės

pagrindinėje būsenoje kokybiškai nesiskiria nuo tų pačių orbitalių gautų analizuojant optimizuotą sužadintą būseną. Skaičiuojant oksadiazolio monomero HOMO ir LUMO orbitales kitais tankio funkcionalais, kurie buvo naudoti renkantis tinkamiausią tankio funkcionalą, pastebėta, kad orbitalės savo forma ir išsidėstymu yra beveik tokios pačios kaip skaičiuotas PBE1PBE tankio funkcionalu.

Analizuojant oksadiazolio monomerą buvo nagrinėjami jo geometrijos pokyčiai vykstant sužaditimui. Sužadinus monomerą į S1 elektroninę būseną, vyksta monomero relaksacija į energinį minimumą sužadintoje būsenoje. 10 pav. yra parodyti oksadiazolio molekulės geometrijos pokyčiai lyginant optimizuotos molekulės geometriją pagrindinėje (S0) ir pirmoje sužadintoje (S1) būsenose. Konkretūs pagrindinės ir sužadintos būsenos geometrinių parametrų bei jų pokyčiai pateikti 1 Priede. Reikšmingais jungties ilgio pokyčiais, kurie pažymėti 10 pav., buvo laikomi didesni už 0.015 Å. Iš duomenų galima pastebėti, kad jokių reikšmingų pokyčių kampuose tarp jungčių nėra. Matome, kad lyginant pagrindinę ir sužadintą būsenas jungtys tarp žiedų sutrumpėja. Taip pat atkreiptinas dėmesys yra į dvisienio kampo tarp pirmojo ir antrojo benzeno žiedų iš kairės padidėjimą. Šio kampo pokytis yra apie 17°. Sužadintoje būsenoje sistema pasidaro plokštesnė ir padidėja molekulės π sistema, iš dalies todėl sumažėja sužadavimo energija.



10 pav. Oksadiazolio monomero geometrinių parametrų pokyčiai relaksavus pirmai sužadintai (S1) būsenai, lyginant su pagrindinės (S0) būsenos geometrinių parametrų. Rodyklės ant cheminių jungčių žymi jungčių tarp atomų ilgių pokyčius, laužtos rodyklės - dvisienio kampų pokyčius.

Geltonos rodyklės rodo atitinkamų parametrų sumažėjimą, raudonos - padidėjimą.

Geometrijos pokyčiai įvykę po elektroninio sužadavimo gerai atspindi anksčiau aptartą molekulinės orbitalės persiskirstymą parodydami, kad molekulinės orbitalės lokalizavimasis ant jungčių tarp žiedų verčia sutrumpėti tarpžiedines jungtis. Molekulės geometrinių ir orbitalių pokyčiai kokybiškai gerai paaiškina eksperimentinį fluorescencijos spektro poslinkį į mažesnių energijų sritį lyginant su sugerties spektru.

3.3. Dimero modeliavimas

Oksadiazolio dimerų modeliavimas buvo pradedamas ieškant optimalaus dviejų monomerų tarpusavio erdvinio išsidėstymo, taikant pilnutinės dimero energijos minimumo principą. Naudojantis jau anksčiau pasirinktu tankio funkcionalu PBE1PBE pagrindinėje būsenoje buvo optimizuojami spetynių skirtingų dimerų, kurie skyrėsi tarpusavio orientacija, geometriniai parametrai. Iš skirtingų optimizuotų oksadiazolio dimerų tolimesniems skaičiavimams ir detalesnei analizei pasirinktas didžiausią dimerizacijos energiją ir mažiausią pilnutinę energiją turintis dimeras. Vykdamas dimerų skaičiavimus nebuvo atsižvelgta į chloroformo tirpiklio aplinką, kadangi buvo laikoma, kad modeliuojame polimerų ir dendrimerų plėveles. Mažiausią pilnutinę energiją turintis dimeras yra stabiliausias, todėl tikėtina, kad būtent tokia tarpusavio orientacija yra linkę išsidėstyti monomerai PPI dendrimero ir PEI polimero modifikuotų oksadiazolio chromoforais plėvelėse.

Dimerizacijos energija buvo skaičiuojama kaip energijos skirtumas tarp dviejų monomero pilnutinių energijų ir dimero pilnutinės energijos. Dimerizacijos energija gali būti laikoma dimero susidarymo ryšio energija. Monomero pilnutinė energija buvo apskaičiuota modeliuojant oksadiazolio monomerą kaip aprašyta ankstesniame skyriuje.

Skirtingų dimerų duomenis gautus juos optimizuojant pagrindinėje būsenoje galime matyti 3 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat pateiktas santykinis stabilumas rodantis kiek didesnė yra skirtingų dimerų energija lyginant su mažiausią energiją turinčio dimero pilnutine energija.

3 lentelė. Skirtingų dimerų santykinis stabilumas ir dimerizacijos energijos pagrindinėje elektroninėje būsenoje.

Dimeras	Pilnutinė energija, eV	Santykinis stabilumas, eV	Dimerizacijos energija, eV	Dipolinis momentas, D
d1	-76107,34998	-0,071	0,244	11,72
d2	-76107,39386	-0,027	0,288	12,20
d3	-76107,31218	-0,109	0,206	9,75
d4	-76107,3648	-0,056	0,259	11,82
d5	-76107,42106	0	0,315	2,24
d6	-76107,39189	-0,029	0,286	10,87
d7	-76107,39624	-0,025	0,290	11,99

Iš pateiktos lentelės galime matyti, kad d5 dimeras turi mažiausią pilnutinę energiją ir turi didžiausią dimerizacijos energiją, tai reiškia yra santykinai stabiliausias. Taip pat galime pastebėti, kad būtent šios orientacijos dimeras turi ir mažiausią dipolinį momentą. Šio dimero molekulinė struktūra yra pateikta 6 pav.

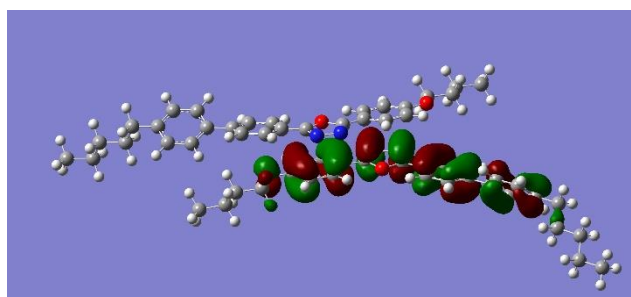
Oksadiazolio dimero optimizuotos pagrindinės būsenos sužadinimų energijos ir osciliatoriaus stipriai yra pateikti 4 lentelėje. Dimero optimizuoto pagrindinėje būsenoje molekulinės orbitalės yra pateiktos 11 pav. Matome, kad pirmasis oksadiazolio dimero sužadinimas yra neaktyvus. Šis sužadinimas atitinka elektrono šuolį iš HOMO į LUMO orbitalę bei turi mažą osciliatoriaus stiprį. Tai krūvio pernašos šuolis dimere.

4 lentelė. Optimizuotos pagrindinės būsenos (S0) dimero elektroniniai sužadinimai

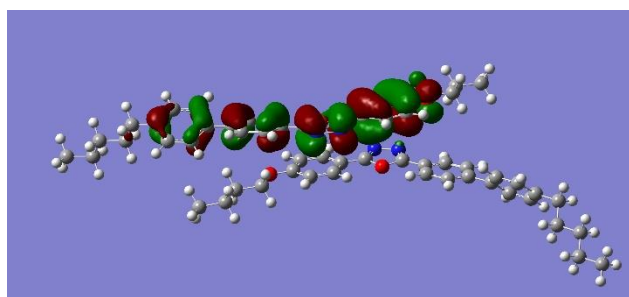
Sužadinta būseną	Sužadinimo pobūdis (svorinis daugiklis)	Osciliatoriaus stipris	Bangos ilgis, nm	Sužadinimo energija, eV
S1	236 -> 237 (0.70543)	f=0.0012	364.09	3.41
S2	235 -> 237 (0.57776) 236 -> 238 (-0.39565)	f=0.2417	332.92	3.72
S3	235 -> 237 (0.39744) 236 -> 238 (0.57853)	f=2.5286	321.23	3.86

Pavaizduotas pagrindinėje būsenoje optimizuoto oksadiazolio dimero molekulines orbitales galima matyti 11 pav. HOMO ir LUMO orbitalės yra lokalizuotos ant skirtingų oksadiazolio dimerų sudarančių monomerų. Iš molekulinų orbitalių lokalizacijos vietos galima pastebėti, kad pirmasis sužadinimas vyksta molekulinei orbitalei persiskirstant nuo vieno monomero ant kito monomero.

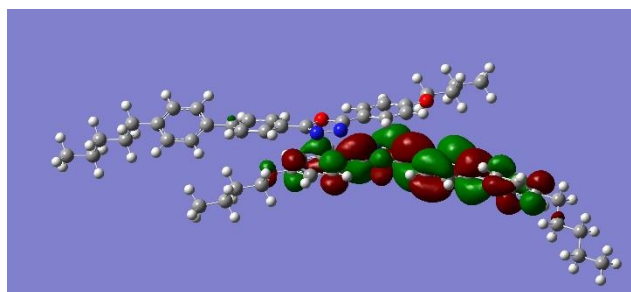
Šitokį molekulinės orbitalės persiskirstymą galima traktuoti, kaip krūvio pernašos šuolį. Tokio šuolio metu elektronas pereitų nuo vieno monomero ant kito.



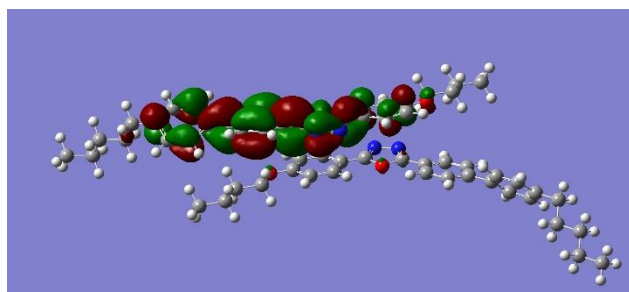
a) HOMO-1 (235);



b) HOMO (236);



c) LUMO (237);



d) LUMO+1 (238)

11 pav. Pagrindinėje būsenoje optimizuoto oksadiazolio dimero molekulinės orbitalės.

Antrasis ir trečiasis šuoliai dimere yra aktyvūs. 4 lentelėje matome, kad antrojo ir trečiojo sužadinių pobūdis yra identiškas, tačiau skiriasi dviejų skirtingų šuolių svorių daugikliai. Kadangi antrojo ir trečiojo sužadinių svorio daugikliai 4 lentelėje yra skirtingų ženklų (atitiktų simetrinį ir antisimetrinį banginės funkcijos atvejį), galima daryti išvada, kad čia matomas eksitoninis aktyvaus šuolio monomere suskilimas. Energijos skirtumas tarp abiejų sužadinių yra santykinai nedidelis, apie 12 nm. Eksperimentinis oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpalo plėvelių sugerties spektro maksimumas (apie 315 nm) atitinka mūsų gautą rezultatą.

Siekiant modeliuoti fluorescencijos spektrą, buvo skaičiuojamos dimero sužadavimo energijos naudojant relaksavusių sužadintų būsenų geometrinius parametrus. Oksadiazolio dimero optimizuotos pirmosios sužadintosios būsenos (S1) sužadinių charakteristikos yra pateikiamos 5 lentelėje. Matyti, kad įvykus S1 sužadimui oksadiazolio dimeras relaksuoja į tolimą energijų sritį, apie 500 nm. Šioje srityje dimeras taip pat turi neaktyvų šuolį. S1 būsenoje optimizuoto dimero molekulinės orbitalės kokybiškai yra panašios į pagrindinėje būsenoje optimizuoto dimero. Kaip

buvo minėta anksčiau kalbant apie pagrindinėje būsenoje optimizuotą dimerą, ši būseną išlieka krūvio pernašos būseną. Šuolis į šią būseną iš pagrindinės būsenos yra draustinis ir detaliau šiame darbe nebuvo nagrinėtas.

5 lentelė. Relaksavusios sužadintos būsenos (S1) dimero sužadinimai

Sužadinta būsena	Sužadinimo pobūdis (svorinis daugiklis)	Osciliatoriaus stipris	Bangos ilgis, nm	Sužadinimo energija, eV
S1	236 -> 237 (0.70532)	f=0.0004	504.34	2.46
S2	234 -> 237 (0.35883) 235 -> 237 (-0.39618) 236 -> 238 (0.45387)	f=0.1975	375.50	3.30
S3	234 -> 237 (0.45549) 235 -> 237 (0.51576) 236 -> 239 (-0.10532)	f=0.0329	364.51	3.40
S4	234 -> 237 (-0.39177) 235 -> 237 (0.24993) 236 -> 238 (0.52758)	f=2.6638	357.23	3.47

Optimizuoto antrojoje sužadintoje būsenoje (S2) oksadiazolio dimero sužadinimų energijos ir osciliatorių stipriai pateikti 6 lentelėje. Nagrinėjant pagrindinėje būsenoje optimizuotą dimerą buvo pastebėta, kad antroji sužadinta būseną yra aktyvus šuolis. Iš 4 lentelės ir 11 pav. pateiktų molekulinio orbitalių paveikslų matome, kad šis šuolis vyksta ne nuo vieno monomero ant kito, molekulinė orbitalė persiskirsto tame pačiame monomere. Šio šuolio energija atitinka eksperimentinį PPI dendrimerų ir PEI polimerų modifikuotų oksadiazolio monomerais plėvelių fluorescencijos spektro maksimumą, kuris yra apie 400 nm. Taip pat galima pastebėti, kad dimero ketvirto sužadinimo energija yra apie 325 nm ir atitinka monomero sužadinimo energiją, kuri yra apie 315 nm.

6 lentelė. Relaksavusios sužadintos būsenos (S2) dimero sužadinimai

Sužadinta būseną	Sužadinimo pobūdis (svorinis daugiklis)	Osciliatoriaus stipris	Bangos ilgis, nm	Sužadinimo energija, eV
S1	236 -> 237 (0.705)	f=0.0077	414.67	2.99
S2	235 -> 237 (-0.699)	f=1.2646	392.55	3.16
S3	234 -> 237 (0.699)	f=0.0009	337.42	3.67
S4	236 -> 238 (0.694)	f=1.6436	325.68	3.81

Nagrinėjant antroje sužadintoje būsenoje optimizuoto oksadiazolio dimerą sudarančių monomerų geometrinių matmenų pasikeitimą lyginant su monomerų geometriniais matmenimis oksadiazolio dimero optimizuotoje pagrindinėje būsenoje buvo pastebėta, kad relaksuojant oksadiazolio dimerui esančiame antrojoje sužadintoje būsenoje jungčių ilgio tarp žiedų pokyčiai, vyksta abiejuose monomeruose. Tačiau erdvinio kampo tarp dviejų benzeno žiedų pokytis pastebimas tik viename iš dviejų monomerų. Šis pokytis yra kvantinės chemijos skaičiavimo metu stebimas oksadiazolio dimero pavaizduoto 4 pav. viršutiniame monomere persiskirstant molekulinei orbitalei. Jau anksčiau pastebėta, kad antroji sužadinta būseną yra dviejų vienelektroninių šuolių kombinacija. Reiškia, kad vykstant šiam sužadinimui vienas iš dviejų monomerų relaksuoja labiau.

Trečioji sužadinta (S3) oksadiazolio dimero būseną šiame darbe detaliau nagrinėjama nebuvo. Sėkmingam šios būsenos skaičiavimui naudojantis tankio funkcionalo teorija neužteko kompiuterio išteklių.

4. Skaičiavimo rezultatų aptarimas

Tiriant oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų plėvelių bei chloroformo tirpalų spektrus buvo naudojama tankio funkcionalo teorija. Skaičiuodami oksadiazolio monomerų sugerties ir fluorescencijos spektrus nustatėme, kad artimiausius eksperimentiniams rezultatus duoda PBE1PBE tankio funkcionalas. Naudojantis šiuo tankio funkcionalu buvo toliau modeliuojami oksadiazolio monomerai ir dimerai.

Modeliuojant oksadiazolio monomerą buvo gauti rezultatai atitinkantys modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų sugerties ir fluorescencijos spektrus. Pagrindinėje būsenoje optimizuotas oksadiazolio monomeras turi vieną aktyvų sužadinimą iš HOMO į LUMO orbitalę. Šio šuolio energija yra 3.73 eV, kuri atitinka 332.58 nm bangos ilgį. Panašus modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpalų bei plėvelių sugerties spektro maksimumas gaunamas ir eksperimentiniuose rezultatuose, kuris yra apie 315 nm.

Modeliuojant relaksavusią oksadiazolio monomero S1 būseną buvo gautas vienas aktyvus šuolis. Šis šuolis atitinka 386.10 nm bangos ilgį ir yra 3.21 eV energijos. Toks relaksavusios sužadintos oksadiazolio monomero būsenos šuolis atitinka modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo fluorescencijos spektro maksimumą, kuris yra apie 375 nm. Pastebėta, kad relaksuojant sužadintai monomero būsenai, sutrumpėja jungtys tarp oksadiazolio benzeno ir heterociklinio žiedų bei smarkiai sumažėja dvisienis kampas tarp 10 pav. esančių pirmojo ir antrojo iš kairės benzeno žiedų.

Modeliuojant dimerus, buvo nustatytas realiausiai galintis susidaryti oksadiazolio dimeras. Šio dimero optimizuotos pagrindinės būsenos analizė parodė, kad gaunami du aktyvūs S2 ir S3 sužadinimai, kurie skiriasi 10 nm ir yra identiškai sužadinimo pobūdžiu. Šie šuoliai galimai yra eksitoninis suskilimas galintis atsirasti dimeruose ir didesniuose agregatuose. Šių šuolių energijos atitinkamai yra 3.72 eV ir 3.86 eV, kurios atitinka 332.92 ir 321.23 nm bangos ilgius. Šie du bangos ilgiai atitinka oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpalų ir plėvelių eksperimentinius sugerties spektrus, kurių maksimumas yra ties 315 nm. Bangos ilgiai skiriasi nedaug todėl eksperimentiškai sugerties spektre gali būti nepastebimi.

Relaksavusios antrosios oksadiazolio dimero sužadintosios būsenos analizė atskleidė, kad šio šuolio energiją atitinkantis bangos ilgis yra 392.55 nm. Tai beveik tiksliai atitinka eksperimentinį modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų plėvelių eksperimentinio fluorescencijos spektro maksimumą esantį ties 400 nm. Tačiau PEI polimero plėvelėje atsirandančio maksimumo ties 550 nm naudojantis dimero kvantinės chemijos skaičiavimais negavome.

Šiuo metu lieka neaiškios fluorescencijos spektro maksimumo ties 550 nm atsiradimo priežastys. Darome prielaidą, kad šių priežasčių negalima nustatyti naudojantis tik kvantinės chemijos metodais, kurie nagrinėja vienelektronus sužadinimus. Tikėtina, kad eksitoninė sąveika tarp daugiau nei dviejų dimerų sudaro fluorescencijos spektro poslinkį ir naujo fluorescencijos spektro maksimumo atsiradimą.

Siekiant tinkamai nustatyti fluorescencijos spektrus reikia tinkamai įskaityti eksitoninę sąveiką [1]. Foster pernaša kaip gera aproksimacija gali būti apibūdinama apsiribojant tik dipolinės pernašos lygtimi

$$V_{12} = \frac{1}{R_{12}^3} \left(\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2 + 3(\vec{d}_1 \cdot \hat{R}_{12})(\vec{d}_2 \cdot \hat{R}_{12}) \right), \quad (25)$$

kur $\hat{R}_{12}$ yra atstumo tarp dviejų monomerų vektorius, o $\vec{d}_n$ dipoliniai šuolio momentai. Tačiau tarpmolekulinis atstumas turi būtų toks, kad elektronai negalėtų tuneliuoti tarp molekulių. Tada tik kuloninės sąveikos lieka atsakingos už elektronų šuolius tarp molekulių ir energijos pernašą. Ši formulė tinkama, kai tarpmolekuliniai atstumai daug didesni už molekulės matmenis. Todėl mūsų nagrinėjamu atveju ji galėtų būti tik, kaip labai apytikslis įvertinimas.

Dviejų nesąveikaujančių monomerų sistemai galimos šios būsenos $\varphi_g \varphi_g$, $\varphi_e \varphi_g$, $\varphi_g \varphi_e$ ir $\varphi_e \varphi_e$. Šiame žymėjime monomero banginė funkcija yra φ , indeksas g žymi pagrindinės būsenos banginę funkciją, o indeksas e sužadintos būsenos banginę funkciją. Jeigu $\varphi_g \varphi_g$ ir $\varphi_e \varphi_e$ yra tinkamos apibūdinti dviejų monomerų pagrindinę būseną ir dvigubai sužadintą būseną, tai likusios dvi išsigimusios viengubo sužadinimo būsenos nėra tikrinės dviejų sąveikaujančių monomerų sistemos. Tokiu atveju sistemos Hamiltonianas gali būti išreikštas tokia matrica

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & V_{12} \\ V_{12} & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

čia $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ yra identiškos monomero sužadintosios būsenos energijos ir dimero tikrinės būsenos yra atskirų būsenų superpozicija $\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_e \varphi_g \pm \varphi_g \varphi_e)$, kurioje elektroniniai sužadinimai yra delokalizuoti ant abiejų monomerų. Atitinkamos energijos tokiu atveju yra $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon \pm V_{12}$. Kaip buvo atkreiptas dėmesys anksčiau būsenos tik su vienu sužadintu monomeru $\varphi_e \varphi_g$ ir $\varphi_g \varphi_e$ nėra sistemos

tikrinės būsenos. To pasekoje, jeigu pradžioje buvo užimta viena iš pastarųjų būsenų, energija pastoviai osciliuos tarp abiejų būsenų.

Reikia pastebėti, kad dimerai dažnai atrodo, kaip pirmasis didesnės agregacijos žingsnis ir todėl yra intensyviai nagrinėjami. Dimerų nagrinėjimas yra patrauklus agregatų nagrinėjimo modelis todėl, kad tokiu atveju lengviau efektyviam sprendimui yra lengviau įskaityti aplinkos poveikį bei vidines molekulinės vibracijas.

Teorinis dimerų aprašymas gali būti nesudėtingai pritaikytas kitaip išdėstytiems monomerams. Dimero atveju pagrindinė būsena yra laikoma visų monomerų pagrindinių būsenų sandauga. Mus domina agregatų savybės tiesiniame sugerties režime. Todėl pakanka įvertinti būsenas, kuriose sužadintas yra tik vienas agregato monomeras

$$\varphi_n = \varphi_{g,1} \cdots \varphi_{e,n} \cdots \varphi_{g,N} \quad (27)$$

kuriuo yra monomeras n , o visi kiti monomerai yra pagrindinėje elektroninėje būsenoje. Tokio vieno sužadinto elektrono darinio aproksimacijoje Hamiltonianas užrašomas

$$H^e = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n \varphi_n^* \varphi_n + \sum_{nm} V_{nm} \varphi_n^* \varphi_m, \quad (28)$$

kur V_{nm} yra kuloninė dipolio-dipolio sąveika tarp monomerų n ir m . Vienos dimensijos idelaus labai ilgo agregato, sudaryto iš N monomerų tikrinės būsenos analitiškai gali būti apibūdinamos, kaip eksitoninės bangos ir užrašomos tokia lygtimis

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\frac{2\pi}{N}jn} \varphi_n \quad (29)$$

su atitinkamomis energijomis

$$E_j = \varepsilon + 2V \left(\frac{2\pi j}{N} \right). \quad (30)$$

Norint vykdyti tolimesnę oksadiazolio PPI dendrimerų ir PEI polimerų plėvelių spektrų analizę, reikia naudotis eksitonine teorija. Iš eksitoniniams skaičiavimams atlikti reikiamų duomenų šio darbo metu pavyko gauti atstumą tarp monomerų, reikalinga dar gauti kuloninę dipolio-dipolio sąveiką. Šiai sąveikai įvertinti taip pat reikia nustatyti dipolinius šuolio momentus. Turint dipolinius šuolio momentus auksčiau aprašytu būdu būtų galima nagrinėti didesnius oksadiazolio agregatus bei jų spektrų pokyčius.

Rezultatai ir išvados

1. Nustatyti tinkamiausi tankio funkcionalai modeliuoti kvantinės chemijos metodais oksadiazolio spektrus. Šie tankio funkcionalai yra PBE1PBE arba CAMB3LYP. PBE1PBE duoda truputi tikslesnius spektrų rezultatus ir buvo naudojamas visiems šiame darbe atliktiems skaičiavimams.
2. Vykstant oksadiazolio monomero sužaditimui molekulinė orbitalė molekulėje persiskirsto ir koncentruojasi molekulės centre bei ant jungčių tarp žiedų. Molekulinės orbitalės persiskirstymas sumažina jungčių ilgius tarp benzeno ir heterociklinio žiedų.
3. Naudojantis kvantinės chemijos skaičiavimais buvo gauti PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpalų fluorescencijos spektrai, kurie atitinka eksperimentiniams rezultatams.
4. Naudojantis mažiausios energijos principu nustatyta tikėtina oksadiazolio monomerų tarpusavio orientacija dimere 6 pav. Šiame dimere oksadiazolio monomerai yra išsidėstę vienas virš kito.
5. Visuose optimizuotuose (S0, S1, S2) dimeruose pirma sužadinta būseną yra draustinė. Ši būseną yra krūvio pernašos būseną.
6. Iš dimerų kvantinės chemijos skaičiavimų buvo gauti oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų plėvelių fluorescencijos maksimumas ties 400 nm atitinkantis eksperimentinius rezultatus. Šis maksimumas gali atsirasti dėl šuolio iš relaksavusios sužadintosios (S2) būsenos ir pagrindinę (S0) būseną.
7. Oksadiazolio monomerais modifikuotų PEI polimero plėvelių maksimumo atsiradimo 550 nm srityje dimerų skaičiavimai kvantinės chemijos metodais nepaaiškina. Manome, kad šį spektro poslinkį ir papildomą maksimumą lemia kolektyvinė daugelio chromoforų sąveika.

Ignas Gaižiūnas

1,3,4-oksadiazolio chromoforų struktūros ir elektroninio spektro modeliavimas

Santrauka

Fizinių ir technologijos mokslų centre prof. Vidmanto Gulbinio grupės vykdytuose eksperimentiniuose matavimuose oksadiazolio chromoforomis modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų sugerties ir fluorescencijos spektrus buvo pastebėtas fluorescencijos spektro poslinkis lyginant spektrus chloroformo tirpale ir plėvelėse. Taip pat eksperimentiškai užfiksuotas papildomas oksadiazoliu modifikuotų PEI polimerų plėvelių fluorescencijos maksimumas ilgų bangos ilgių srityje.

Darbo tikslas yra naudojantis kvantinės chemijos metodais paaiškinti 1,3,4-oksadiazolio chromoforos grupėmis modifikuotų dendrimerų bei polimerų chloroformo tirpalų ir plėvelių eksperimentinį sugerties ir fluorescencijos spektrą.

Darbe naudojantis tankio funkcionalo teorija yra modeliuojama oksadiazolio monomerų ir dimerų struktūrą ir elektroniniai spektrai. Darbo metu buvo nustatytas tinkamiausias tankio funkcionalas skaitmeniškai modeliuoti oksadiazolį yra PBE1PBE. Atlikus skaičiavimus paaiškinti eksperimentiniai oksadiazolio monomerais modifikuotų PPI dendrimerų ir PEI polimerų chloroformo tirpalo sugerties ir fluorescencijos spektrai. Darbo metu apskaičiuoti oksadiazolio monomero geometrijos pokyčiai vykstant pirmosios sužadintosios būsenos relaksacijai. Nustatyta tikėtiniausia monomerų oksadiazolio dimere tarpusavio orientacija. Skaičiuojant šio dimero spektrus buvo pastebėti draustiniai šuoliai, kurie yra krūvio pernašos būsenos. Darbo metu nustatyta, kad naudojantis tik kvantinės chemijos metodais nepavyksta nustatyti fluorescencijos spektro pokyčių plėvelėse.

Ignas Gaižiūnas

SIMULATION OF STRUCTURE AND ELECTRONIC SPECTRA OF 1,3,4- OXADIAZOLE CHROMOPHORES

Summary

In experimental measurements of chloroform solution and thin films of PPI dendrimers and PEI polymers with incorporated oxadiazole moieties conducted at Center for Physical and Technology Sciences by prof. Vidmantas Gulbinas group it was found that there is a shift of fluorescence spectra peak in thin films. It was also experimentally confirmed that additional fluorescence spectra peak appears at far wavelength area of the spectra in thin film of PEI polymer with incorporated oxadiazole moieties.

The objective of this work is to explain the experimental absorption and fluorescence spectra of dendrimers and polymers with incorporated 1,3,4-oxadiazole moieties using methods of quantum chemistry.

In this work using density functional theory we simulate structure and electronic spectra of monomers and dimers of oxadiazole. It was found out that PBE1PBE density functional is the most suitable for simulations of oxadiazole. Using quantum chemical calculations it was found out that peaks of absorption and fluorescence spectra of chloroform solutions of PPI dendrimers and PEI polymers determined are mainly determined by monomers excitations. Geometry changes of oxadiazole monomer during relaxation of first excited state were calculated. The most probable orientation of monomers in oxadiazole dimer was determined. During calculation of excitations in this dimer charge transition states were found. It was concluded that it is impossible to determine changes in long wave region in fluorescence spectra of thin films from quantum chemistry calculations.

Literatūra

- [1] Saikin, S. K., Eisfeld, A., Valleau, S., Aspuru-Guzik, A., *Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates. Nanophotonics*, **2013**, 2, 21-38.
- [2] Eisfeld, A., Briggs, J. S. *The J-band of organic dyes: lineshape and coherence length. Chemical Physics* **2002**, 281, 61-70.
- [3] Hernández-Ainsa, S., Barberá, J., Marcos, M., Serrano, J. L., *Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. Macromolecules*, **2012**, 45, 1006-1015.
- [4] Orching, M., *Materials science of thin films. Deposition and structure*. Academic press, **2002**.
- [5] <http://supercomputing.ff.vu.lt>
- [6] 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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision D.01, (Wallingford CT, 2013,) Gaussian Inc.
- [7] Atkins, P., Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Inc, **2005**.
- [8] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Inc, **2000**.
- [9] Runge, E., Gross, E. K. U., *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. Physical review letters*, **1984**, 52, 997-1000
- [10] Ullrich, C. A., *Time Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford University Press, **2012**.
- [11] Lewars, E. G., *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Science+ Business Media B. V., **2011**.
- [12] Šulskus, J., *Kompiuterinės chemijos įvadas*. VU Teorinės fizikos katedra, **2011**.

Priedai

1 Priedas. Oksadiazolio monomero geometrijos pokyčiai vykstant sužaditimui iš pagrindinės būsenos į pirmąją sužadintąją būseną. Geltonai pažymėti langeliai, kuriuose geometriniai parametrai po sužadintos būsenos relaksacijos sumažėjo, raudonuose langeliuose - padidėjo.

Jungties ilgis	l_{s0} , Å	l_{s1} , Å	Δ , Å
C4-C3	1,398	1,403	0,005
C3-C2	1,389	1,382	-0,006
C2-C1	1,401	1,418	0,017
C1-C6	1,401	1,417	0,016
C6-C5	1,389	1,382	-0,006
C5-C4	1,397	1,403	0,005
C4-C49	1,505	1,501	-0,004
C1-C7	1,477	1,448	-0,029
C7-C8	1,401	1,425	0,024
C8-C9	1,387	1,370	-0,017
C9-C10	1,399	1,426	0,027
C10-C11	1,400	1,428	0,027
C11-C12	1,384	1,369	-0,016
C12-C7	1,403	1,426	0,023
C10-C21	1,451	1,403	-0,048
C21-O22	1,358	1,370	0,012
O22-C23	1,358	1,366	0,009
C23-N25	1,300	1,331	0,031
N24-N25	1,373	1,327	-0,046
C21-N24	1,299	1,348	0,049
C23-C26	1,449	1,416	-0,033
C26-C27	1,395	1,414	0,019
C26-C28	1,404	1,420	0,016
C27-C29	1,390	1,382	-0,008
C29-C33	1,398	1,405	0,007
C33-C31	1,403	1,412	0,009
C31-C28	1,379	1,371	-0,008
C33-O36	1,350	1,343	-0,007
O36-C37	1,418	1,422	0,004

Valentinis kampas	$\alpha_{S0}, ^\circ$	$\alpha_{S1}, ^\circ$	$\Delta, ^\circ$
C49-C4-C3	121,041	121,158	0,117
C49-C4-C5	121,136	121,456	0,320
C4-C3-C2	121,230	121,591	0,361
C3-C2-C1	120,946	121,545	0,599
C2-C1-C6	117,854	116,389	-1,466
C1-C6-C5	120,944	121,533	0,591
C6-C5-C4	121,235	121,593	0,358
C5-C4-C3	117,792	117,348	-0,445
C2-C1-C7	121,049	121,739	0,690
C6-C1-C7	121,096	121,872	0,776
C1-C7-C8	120,967	121,470	0,503
C1-C7-C12	121,019	121,807	0,788
C7-C8-C9	121,194	122,070	0,876
C8-C9-C10	120,150	120,501	0,351
C9-C10-C11	119,282	118,155	-1,127
C10-C11-C12	120,116	120,492	0,376
C11-C12-C7	121,245	122,057	0,812
C12-C7-C8	118,014	116,722	-1,291
C9-C10-C21	121,478	121,943	0,465
C11-C10-C21	119,239	119,902	0,662
C10-C21-O22	119,743	120,960	1,217
C10-C21-N24	128,434	128,304	-0,132
C21-O22-C23	102,818	102,754	-0,065
O22-C23-N25	111,818	111,254	-0,564
C23-N25-N24	106,740	108,011	1,271
N25-N24-C21	106,802	107,245	0,443
N24-C21-O22	111,822	110,737	-1,085
O22-C23-C26	119,777	120,731	0,954
N25-C23-C26	128,405	128,015	-0,390
C23-C26-C27	121,679	121,398	-0,281
C23-C26-C28	119,243	119,910	0,667
C26-C27-C29	120,868	120,832	-0,037
C27-C29-C33	119,664	119,815	0,151
C29-C33-C31	119,669	119,816	0,147

C33-C31-C28	120,335	120,436	0,101
C31-C28-C26	120,386	120,410	0,024
C28-C26-C27	119,078	118,692	-0,387
C29-C33-O026	124,623	124,614	-0,009
C31-C33-O36	115,708	115,570	-0,138
C33-O36-C37	118,657	119,159	0,501

Dvisienis kampas	$\beta_{S0}, ^\circ$	$\beta_{S1}, ^\circ$	$\Delta, ^\circ$
C52-C49-C4-C3	88,142	87,285	-0,858
C52-C49-C4-C5	-89,828	-90,395	-0,567
C2-C1-C7-C12	143,075	160,398	17,323
C2-C1-C7-C8	-36,863	-19,706	17,156
C6-C1-C7-C8	143,415	160,466	17,050
C6-C1-C7-C12	-36,647	-19,430	17,217
C9-C10-C21-O22	0,152	0,195	0,0430
C9-C10-C21-N24	-179,850	-179,793	0,056
C11-C10-C21-O22	-179,848	-179,803	0,045
C11-C10-C21-N24	0,150	0,208	0,059
O22-C23-C26-C27	0,084	0,050	-0,034
O22-C23-C26-C28	-179,874	-179,955	-0,081
N25-C23-C26-C28	0,066	0,122	0,056
N25-C23-C26-C27	-179,975	-179,873	0,102
C29-C33-O36-C37	-0,406	-0,392	0,014
C31-C33-C36-C37	179,540	179,553	0,012