

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

М. Ю. Доломатов, Р. З. Бахтизин,
М. М. Доломатова

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ

2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

М. Ю. Доломатов, Р. З. Бахтизин, М. М. Доломатова

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
высшего образования в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 539.19(075.8)

ББК 22.36я73

Д64

Авторы:

Доломатов Михаил Юрьевич — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры физической электроники и нанофизики Физико-технического института Башкирского государственного университета (г. Уфа), профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета;

Бахтизин Рауф Загидович — профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физической электроники и нанофизики Физико-технического института Башкирского государственного университета (г. Уфа);

Доломатова Милана Михайловна — аспирант кафедры физической электроники и нанофизики физической электроники и нанофизики Физико-технического института Башкирского государственного университета (г. Уфа).

Доломатов, М. Ю.

Д64 Физико-химия наночастиц : учебное пособие для вузов / М. Ю. Доломатов, Р. З. Бахтизин, М. М. Доломатова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 285 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-13077-5

В пособии рассмотрены общие вопросы квантовой теории молекул и наночастиц, включая расчеты молекул методами молекулярной механики, Хартри — Фока и теории функционала плотности. Представлены современные данные в области изучения структуры и свойств наночастиц и создания молекулярных наноустройств. Даны оригинальные методы спектроскопического исследования электронной структуры и свойств молекул.

Для студентов, специализирующихся в области физической химии, физической электроники, нанотехнологий и материаловедения. Отдельные разделы могут быть полезны аспирантам и исследователям в областях, связанных с наноматериалами и наноэлектроникой.

УДК 539.19(075.8)

ББК 22.36я73

© Бахтизин Р. З., Доломатов М. Ю.,
Доломатова М. М., 2014

© Бахтизин Р. З., Доломатов М. Ю.,
Доломатова М. М., 2020,
с изменениями

ISBN 978-5-534-13077-5

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Введение.....	7
Глава 1. Основы теории квантовых расчетов молекул и наночастиц.....	9
1.1. Квантовые расчеты атомов	9
1.2. Расчет молекул методом молекулярных орбиталей в приближении Хартри — Фока	12
1.3. Неэмпирические методы расчета молекул.....	17
1.4. Проблема электронной корреляции и электронного базиса.....	18
1.5. Методы квантовой механики молекул, учитывающие корреляцию электронов в приближении Хартри — Фока	19
1.6. Теория функционала плотности	21
1.7. Полуэмпирические методы расчета молекул	23
1.8. Общие принципы расчета геометрии молекул в методах квантовой химии и молекулярной механики.....	28
1.9. Метод молекулярной механики	30
1.10. Особенности расчета электронных спектров молекул полуэмпирическими и неэмпирическими методами.....	33
1.11. Квазичастицы в органических полупроводниках и полимерах....	39
1.12. Особые силы между наночастицами — силы Казимира.....	44
1.13. Донорно-акцепторные комплексы в молекулярной электронике ...	45
1.14. Проблемы квантовой химии.....	47
<i>Литература</i>	<i>51</i>
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>52</i>
Глава 2. Основные объекты нанoeлектроники	54
2.1. Основные материалы для нанoeлектроники.....	54
2.2. Квантовые точки и гетероструктуры.....	55
2.3. Графены	57
2.4. Полициклические органические полупроводники	60
2.5. Углеродные наноленты	63
2.6. Супрамолекулярные системы в нанoeлектронике	64
2.7. Углеродные нанотрубки, получение и применение.....	66
2.8. Фуллерены и супрамолекулярные структуры на основе фуллеренов.....	70
2.9. Электропроводящие полимеры и композиты	74
2.10. Особенности электропроводности молекулярных систем.....	77
2.11. Особенности электропроводности полимеров.....	78

2.12. Красители как объекты наноэлектроники	80
2.13. Природные материалы наноэлектроники	86
<i>Литература</i>	90
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	90

Глава 3. Исследование электронной структуры и свойств объектов органической и молекулярной электроники по электронным спектрам и колориметрическим характеристикам 92

3.1. Основы электронной абсорбционной спектроскопии молекул и наночастиц.....	92
3.2. Природа электронных спектров поглощения.....	101
3.3. Применение электронной феноменологической спектроскопии для изучения свойств молекул и наночастиц.....	104
3.3.1. Применение интегральной силы осциллятора и связанных с ней дескрипторов для определения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул	106
3.3.2. Автокорреляционные интегральные параметры спектра и их применение для определения потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и наночастиц.....	115
3.3.3. Применение закона «спектр — свойства» для изучения свойств многокомпонентных органических диэлектриков	119
3.4. Интегральные цветовые характеристики и их применение для исследования электронной структуры молекул.....	122
3.4.1. Интегральные характеристики цвета в колориметрической системе CIE RGB.....	123
3.4.2. Интегральные характеристики цвета в колориметрической системе CIE XYZ	127
3.4.3. Стандартные источники света	129
3.4.4. Методика определения сродства к электрону и потенциала ионизации по цветовым характеристикам вещества	130
3.5. Метод определения физико-химических свойств многокомпонентных органических диэлектриков по фотоизображениям растворов	133
<i>Литература</i>	135
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	136

Лабораторный практикум по компьютерным и спектроскопическим методам исследования структуры и свойств молекул и наночастиц

Лабораторная работа № 1. Исследование молекулярной структуры графеновых нанолент методом молекулярной механики.....	139
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	143
<i>Литература</i>	143

Лабораторная работа № 2. Исследование изменения структурных характеристик замещенных углеродных нанотрубок при восстановлении водородом путем имитационного моделирования	145
Контрольные вопросы и задания	150
Литература	150
Лабораторная работа № 3. Исследования механической прочности углеродных нанотрубок методом молекулярной механики	151
Контрольные вопросы и задания	156
Литература	156
Лабораторная работа № 4. Исследование электронного строения молекул полициклических органических полупроводников	157
Контрольные вопросы и задания	168
Литература	168
Лабораторная работа № 5. Имитационное моделирование процесса формирования эндоэдральных фуллеренов	169
Контрольные вопросы и задания	171
Литература	172
Лабораторная работа № 6. Исследование электронной структуры нафтенно-ароматических производных циркумантрацена	173
Контрольные вопросы и задания	177
Литература	178
Лабораторная работа № 7. Исследование молекулярной структуры алкилзамещенных нафтенно-ароматических производных циркумантрацена и нанокластеров на его основе	179
Контрольные вопросы и задания	184
Литература	184
Лабораторная работа № 8. Исследование энергии образования поляронов во фрагментах полиацетилена неэмпирическим методом квантовой химии	185
Контрольные вопросы и задания	191
Литература	191
Лабораторная работа № 9. Исследование возможности образования поляронов с изменением спиновой мультиплетности в замещенном полиацетилеене	192
Контрольные вопросы и задания	197
Литература	197
Лабораторная работа № 10. Исследование электронного и молекулярного строения красителей-полупроводников полуэмпирическим методом квантовой химии	198
Контрольные вопросы и задания	202
Литература	203
Лабораторная работа № 11. Экспериментальное определение и квантово-химический расчет спектров молекул органических красителей	204
Контрольные вопросы и задания	208
Литература	208

Лабораторная работа № 12. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по интегральным силам осциллятора в видимой и УФ-области спектра.....	209
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	216
<i>Литература</i>	216
Лабораторная работа № 13. Определение физико-химических свойств сложных органических диэлектриков.....	217
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	222
<i>Литература</i>	223
Лабораторная работа № 14. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам....	224
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	229
<i>Литература</i>	229
Лабораторная работа № 15. Определение совокупности физико- химических свойств органических полупроводников и диэлектриков по фотоизображениям	231
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	238
<i>Литература</i>	238
Лабораторная работа № 16. Оценка потенциалов ионизации и сродства к электрону по интегральным параметрам автокорреляционных функций для азот- и кислородсодержащих соединений	239
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	243
<i>Литература</i>	243
Лабораторная работа № 17. Определение ширины запрещенной зоны проводимости органических полупроводников на основе гетероатомных соединений.....	244
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	248
<i>Литература</i>	248
Глоссарий	250
Приложение	273
Новинки издательства по дисциплине «Физико-химия наночастиц» и смежным дисциплинам	285

Введение

Современная молекулярная электроника, как и нанотехнология в целом, — междисциплинарная наука, в которой пересекаются физика твердого тела, физическая электроника, физика полимеров, квантовая и физическая химия. Поэтому переход микроэлектроники на наноуровень и становление молекулярной электроники как области науки и техники выдвигает качественно новые требования к специалистам в этой области. Особое внимание в современной науке о материалах отводится компьютерному моделированию и экспериментальному изучению наноструктур и молекулярных полупроводников. Ознакомление студентов с этими направлениями является основной задачей данного курса.

В пособии рассмотрены общие вопросы квантовой теории молекул и наночастиц, включая расчеты молекул методом молекулярной механики, методами Хартри — Фока, теории функционала плотности. Показаны положительные и отрицательные стороны полуэмпирических и неэмпирических методов, применяемых для расчета молекул. рассмотрены вопросы моделирования структуры наночастиц: фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок, полимерных и молекулярных полупроводников. Представлены новые сведения, полученные в последние годы в области изучения структуры и свойств наночастиц и создания молекулярных наноустройств. Приведены примеры и задачи по расчетам молекулярной и электронной структуры органических молекул и наночастиц полуэмпирическими методами квантовой химии и молекулярной механики. Приведены оригинальные методы спектроскопического исследования электронной структуры молекул, в частности основы феноменологического подхода к электронной спектроскопии и новые методы определения характеристик электронной структуры молекул по электронным спектрам в видимой и УФ областях.

В отличие от предыдущего издания учебного пособия, опубликованного в Башкирском государственном университете под названием «Исследование электронных характеристик и свойств молекул и наночастиц», в данном пособии добавлены разделы, связанные с применением квантовохимических методов и электронной спектроскопии для исследования свойств и электронной структуры органических полупроводников и многокомпонентных диэлектриков. Кроме того, расширены разделы по описанию свойств наночастиц.

Форма изложения материала включает сочетание теории и лабораторной практики. Для обучения студентов авторы предлагают использовать компьютерную среду HyperChem, которая содержит удобный и изящный интерфейс, позволяющий освоить основы квантовых расчетов молекул в учебных целях. Кроме того, в ряде случаев рекомендуется использовать комплекс программ Gaussian. В качестве основных методов расчета молекулы и наночастиц выбраны в основном полуэмпирические методы, которые не требуют больших вычислительных затрат при проведении коротких лабораторных занятий на обычных ПЭВМ с числом ядер процессоров не менее 2, имеющих тактовую частоту 2—4 ГГц.

В результате изучения данного пособия студент должен:

знать

— основные представления о строении и свойствах наночастиц и методах их расчета;

уметь

— использовать простые методы квантовой химии и молекулярной механики, для оценки электронных и структурно-химических характеристик молекул и наночастиц;

— экспериментально определять эти характеристики из оптических спектров;

владеть

— комплексом программ и спектроскопических методов оценки электронных и структурно-химических характеристик молекул и наночастиц.

Материалы пособия могут быть использованы в курсах физико-химии наночастиц, основ нанотехнологии, основ физической электроники и физической химии.

В первую очередь пособие предназначено для студентов, специализирующихся в областях физической химии наночастиц, физической электроники, нанотехнологий, материаловедения и квантовой химии. Предполагается, что перед ознакомлением с материалом пособия студенты уже изучили курсы общей физики и общей химии, а также квантовой теории. Отдельные материалы могут быть полезны аспирантам и исследователям, специализирующимся в предметных областях, связанных с наноматериалами и наноэлектроникой.

В пособии использованы материалы, выполненные по гранту РФФИ №17-42-020616.

Глава 1

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КВАНТОВЫХ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛ И НАНОЧАСТИЦ

1.1. Квантовые расчеты атомов

Как известно из курса квантовой механики, стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$H\Psi = E\Psi,$$

где Ψ — волновая функция; H — оператор Гамильтона; E — собственные значения энергии. Оператор Гамильтона для водородоподобного атома (электрон находится в поле ядра с зарядом Z) выглядит следующим образом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;

ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\epsilon_0 = 8,85418783 \times 10^{-12}$ Ф/м; ∇^2 — оператор Лапласа; m_e — масса покоя электрона, $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28}$ г; Z — заряд ядра, равный заряду электрона; e — заряд электрона, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; r — расстояние от электрона до ядра, которое соответствует радиусу атома.

Первый член в гамильтониане описывает кинетическую энергию электрона, второй — кулоновское взаимодействие с ядром.

Поскольку электрон движется в центрально симметричном поле ядра, то решение уравнения находится в сферических координатах. В результате удастся разделить переменные, представляя волновую функцию в виде произведения угловых и радиального множителей:

$$\Psi = \psi(r, \theta, \varphi) = R_{(r)} \theta_{(\theta)} \varphi_{(\varphi)}.$$

В решении уравнения Шрёдингера для атома водородоподобного атома присутствуют три целых квантовых числа, которые обозначаются как n , l и m_l .

Целое число n , называемое *главным квантовым числом* электрона, принимает любые значения целых натуральных чисел от 0 до $+\infty$, оно характеризует главный уровень энергии и радиус орбиты электрона в атоме. *Орбитальное квантовое число* l принимает любые целые значения от 0 до $n - 1$. Это число отражает орбитальный момент импульса электрона. Из уравнения Шрёдингера следует, что имеют смысл значения орбитального момента импульса электрона, равные

$$p_{\varphi} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

Если $n = 1$, то значение $l = 0$, следовательно, орбитальный момент импульса электрона также равен нулю.

Число m_l называется *магнитным квантовым числом* и проявляется, если атом находится в магнитном поле H . В таком случае квантуется не только орбитальный момент импульса p_{φ} , но и его проекция на направление магнитного поля. Проекция квантового числа l по направлению магнитного поля H также будет целым числом, m_l . Итак, m_l может принимать $(2l + 1)$ значений: $+l, (l - 1), (l - 2), \dots, -(l - 1), -l$. В рамках модели Бора это соответствует заданию угла θ — наклона плоскости электронной орбиты относительно направления магнитного поля, как показано формулой $\cos \theta = m_l/l$.

Магнитный момент μ может принимать значения

$$\mu = leh/(4\pi mc) = l\mu_0,$$

где $\mu_0 = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл — так называемый магнетон Бора; c — скорость света, $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с. Изменение энергии вследствие взаимодействия момента электрона с магнитным полем прямо пропорционально магнетону Бора, величине напряженности поля и квантовому числу: $\Delta E = \mu_0 H m_l$. Таким образом, магнитное поле расщепляет энергетические уровни и увеличивает количество спектральных линий (эффект Зеемана).

Для объяснения появления дублетов в линейчатых спектрах атомов английские физики Дж. Уленбек и С. Гаудсмит в 1925 г. предположили существование у электрона собственного момента импульса, или спина, который обладает квантовым числом s . При $s = 1/2$ вектор спинового момента импульса имеет $(2s + 1)$ различных направлений. Проекции вектора s на определенное направление внешнего магнитного поля отражается через магнитное спиновое квантовое число m_s , которое имеет только два значения $+1/2$ или $-1/2$. Вращающийся вокруг собственной оси электрон можно рассматривать как элементарный магнит с магнитным моментом

$$\mu_s = \frac{eh}{4\pi mc}.$$

Волновая функция для водородоподобного атома зависит от набора трех целых чисел. Например, при $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ (состояние $1s$) функция имеет вид

$$\psi_{(100)} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{z}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{zr}{a_0}},$$

где $a_0 = \frac{h^2}{m_e e^2}$.

Любая непрерывная функция может быть разложена по полному набору функций. Например, радиальная и угловые волновые функции выражаются через полиномы Лягера и Лежандра. Эти ряды плохо сходятся, поэтому необходимы приближения — упрощения функций.

В квантовых расчетах используются приближенные значения атомных функций, например слейтеровские орбитали:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{zr}{a_0}} \quad (n = 1, l = 0, m = 0);$$

$$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{zr}{a_0} \right) e^{-\frac{zr}{a_0}} \quad (n = 2, l = 0, m = 0).$$

При появлении множества электронов задача усложняется. Уже для атома гелия оператор энергии включает компонент, описывающий взаимодействия электронов:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}},$$

где ∇_1^2 — оператор кинетической энергии всех электронов; ∇_2^2 — оператор кинетической энергии всех ядер; $\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_1}$, $\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 r_2}$ — энергия взаимодействия электронов I и II с ядрами; последний член — энергия отталкивания электронов, которая затрудняет точное решение.

При увеличении числа электронов в квантовой системе возрастает объем вычислений. понятно, что для многоэлектронных атомов требуются другие подходы. Такой метод предложил в 1928 г. Д. Хартри. Основная идея метода состоит в том, что движение каждого электрона рассматривалось в усредненном поле всех атомных ядер и других электронов, положение которых фиксировано в пространстве. В 1930 г. В. А. Фок обобщил подход Хартри и вывел более общие уравнения с учетом принципа антисимметрии волновых функций (ВФ), который позволил учесть обменное взаимодействие. Такой подход называют методом Хартри — Фока или методом са-

мосогласованного поля (ССП). Таким образом, в подходе Хартри — Фока предполагается, что движение каждого электрона происходит совершенно независимо от других электронов в некотором усредненном электромагнитном поле, создаваемым остальными частицами.

1.2. Расчет молекул методом молекулярных орбиталей в приближении Хартри — Фока

Задача решения волновых функций для молекул не может быть выполнена точно. В основе современных методов расчета молекул лежит метод молекулярных орбиталей. Этот метод является доминирующим в современной квантовой механике молекул и квантовой химии. Теория молекулярных орбиталей (МО) была разработана Г. Гундом, Р. Малликоном и Д. Ленард-Джонсом в 1927—1929 г. и усовершенствовалась в дальнейшем в работах Л. Полинга и Р. Хофмана. Рассмотрим основные идеи теории МО, которые заключаются в следующем.

1. Считается, что уровни энергии электронов в молекулах, так же как и в атомах, дискретны.

2. Предполагается, что МО многоцентровые, так как охватывают все атомы в молекулах.

3. При формировании МО и образовании химических связей решающую роль играют силы квантового обменного взаимодействия. В соответствии с квантовым принципом Паули на МО может быть не более двух электронов с одинаковым значением квантовых чисел. Если третий электрон попытается занять МО, то он будет вытеснен квантовыми силами.

4. Следствием принципа Паули является то, что числа заполнения МО составляют $\eta = 0; 1; 2$. Это приводит к разделению орбиталей на две группы — занятые и свободные. При этом возможно образование МО с одинаковым уровнем энергии, которые называются вырожденными. Если число электронов, участвующих в образовании связей в молекулах или кристаллах, — N , то из принципа Паули следует, что число МО, занятых электронами, равно $N/2$.

5. При перекрывании s -орбиталей взаимодействующих атомов образуется пара МО σ -занятые (связывающие) и σ^* -свободные (антисвязывающие), при перекрывании пар p электронов образуется пара МО π -занятые орбитали (связывающие) и π^* -свободные (антисвязывающие). различают также n -орбитали, которые занимают не связанные пары электронов гетероатомов (серы, кислорода и др.). По уровню энергии σ^* и π^* МО расположены выше n -орбиталей, причем каждой связывающей σ - и π -орбитали соответствует разрыхляющая σ^* - и π^* -орбиталь (рис. 1.1).

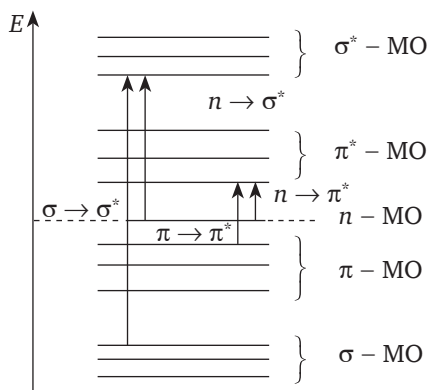


Рис. 1.1. Молекулярные орбитали и электронные переходы в органических молекулах

6. При переходе в возбужденное состояние электрон перемещается на свободные МО с более высокими уровнями энергии. Эти переходы обозначаются как $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

7. Между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) образуется энергетическая щель ΔE (аналог ширины запрещенной зоны), которая равна разности энергий этих орбиталей:

$$\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}.$$

МО строятся на основе квантового принципа суперпозиции в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) атомов, входящих в систему, т. е. записываются в виде

$$\psi_i = \sum c_{ji} \phi_j,$$

где i — номер молекулярной орбитали ψ ; j — номера атомных ф-орбиталей; c_{ij} — коэффициенты, характеризующие вклад отдельных АО в данную МО.

Такой способ выражения МО основан на предположении, что атом, представленный определенным набором орбиталей, сохраняет в молекуле свою индивидуальность.

Полную N -электронную волновую функцию молекулы представляют в виде детерминанта Слэйтера, составленного из МО:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_n) \end{vmatrix},$$

где N — число электронов; n — число ядер. Из уравнения следует, что не может быть двух электронов в одном состоянии у одного

и того же атома (так как тогда в детерминанте появятся два одинаковых столбца или строки, а как известно, в таких случаях детерминант равен нулю).

Волновая функция ψ может быть получена из решения уравнения Шрёдингера. С точки зрения математики это линейное дифференциальное уравнение второго порядка эллиптического типа.

Для получения приближенного решения уравнения Шрёдингера используется фундаментальное представление, что наиболее устойчивому (основному состоянию) системы соответствует минимум энергии.

В методе Ритца волновая функция ψ берется как сумма независимых функций, соответствующих определенным состояниям электронов:

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i, \quad (1.1)$$

где C_1, C_2, C_3, \dots — коэффициенты разложения.

Из квантовой механики следует выражение для средней энергии системы, элементарный объем которой dV :

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dV.$$

Учитывая, что $\int \psi^* \psi dV = 1$, запишем приведенное выше выражение следующим образом:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dV / \int \psi^* \psi dV.$$

Подставляя разложение МО по волновым функциям атомных орбиталей из (1.1) в последнее уравнение, получим

$$E = \frac{\sum_j \sum_i C_i^* C_j \int \varphi_i^* H \varphi_j dV}{\sum_j \sum_i C_i^* C_j \int \varphi_i^* \varphi_j dV} = \frac{\sum_j \sum_i C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j S_{ij}}, \quad (1.2)$$

где $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j dV$ — матричные элементы гамильтониана H ; $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dV$ — матричные элементы интегралов перекрывания. Уравнение (1.2) выразим в виде

$$E \sum_i \sum_j C_i^* C_j S_{ij} - \sum_i \sum_j C_i^* C_j H_{ij} = 0. \quad (1.3)$$

Условием минимума энергии в (1.3) является равенство нулю производной по коэффициентам разложения:

$$\frac{dE}{dC_i^*} = 0.$$

Поэтому, дифференцируя (1.3) по C_i^* , имеем:

$$-\frac{dE}{dC_i^*} \sum_i \sum_j C_i^* C_j S_{ij} - E \sum_j C_j S_{ij} + \sum_j C_j H_{ij} = 0.$$

По условию равенства нулю производной по энергии получаем

$$\frac{dE}{dC_i^*} \sum_j C_i^* C_j S_{ij} = 0.$$

Вынося сумму за скобки, при условии ортогональности орбитальных функций $S_{ij} = \delta_{ij}$ получаем систему линейных уравнений

$$\sum_j C_j (H_{ij} - E_j) = 0. \quad (1.4)$$

Уравнения (1.4) называются *секулярными уравнениями*. Эта система имеет нетривиальное решение, если ее детерминант равен нулю. В матричном виде систему можно представить как

$$HC = EC,$$

где E — диагональная матрица собственных значений; C — матрица собственных векторов гамильтоновой матрицы H .

Решением уравнения являются значения энергии E_1, E_2, \dots, E_n . Наименьшая величина E_1 соответствует энергии основного состояния. Отсюда следует, что собственные значения можно определить из последнего уравнения последовательной диагонализацией матрицы:

$$E = C^{-1}HC.$$

Изложенный способ получения секулярных уравнений не единственный; систему (1.4) можно получить исходя из вариационного исчисления, через функцию Лагранжа.

В 1951 г. американский физик К. Рутан на основе идей советского физика-теоретика В. А. Фока получил систему нелинейных алгебраических уравнений для определения коэффициентов при АО:

$$E = \int \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \times \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_1^n \nabla_i^2 - \sum_1^k \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_n^*(n). \quad (1.5)$$

Для молекул с N ядрами и n электронами гамильтониан имеет члены, описывающие кинетические энергии электронов и ядер, потенциальные энергии взаимного отталкивания электронов и ядер

(со знаком «плюс»), а также энергию притяжения электронов и ядер (со знаком «минус»):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{i\alpha}}. \quad (1.6)$$

Первые два члена в формуле (1.6) представляют собой кинетическую энергию движения электронов и ядер, третий и четвертый соответствуют кулоновскому отталкиванию ядер и электронов, пятый описывает притяжение электронов к ядрам.

Основную проблему создает второй член, описывающий кинетическую энергию ядер. Из-за большой разницы в массах электронов и ядер движение электронов происходит намного быстрее перемещения ядер, поэтому волновую функцию системы согласно адиабатическому приближению Борна — Оппенгеймера можно представить в виде

$$\psi(r, R) = \psi_\alpha(r, R) \psi_\alpha(R),$$

т. е. можно считать, что движение электронов происходит независимо от движения ядер этой системы. Поэтому электронную волновую функцию можно определить как собственную функцию оператора (1.6):

$$\hat{H}_\alpha \psi_\alpha = E \psi_\alpha.$$

С учетом различия спинов электронов волновая функция имеет вид $\varphi(rs) = \varphi(r) S_z$.

Полная волновая функция описывается определителем

$$\psi = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha & \varphi_1(r_2)\alpha & \dots & \varphi_1(r_n)\alpha \\ \varphi_2(r_1)\beta & \varphi_2(r_2)\beta & \dots & \varphi_2(r_n)\beta \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(r_1)\alpha & \varphi_n(r_2)\alpha & \dots & \varphi_n(r_n)\alpha \end{vmatrix},$$

где α — волновая функция электрона со спином $S_z = +1/2$; β — волновая функция электрона со спином $S_z = -1/2$.

Полная энергия молекулы с указанными волновыми функциями определяется из обычного выражения $\bar{E} = \int \psi \hat{H} \psi^* dt$.

Система уравнений Рутана (1.5) имеет нетривиальное решение, если детерминант равен нулю:

$$|F_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0. \quad (1.7)$$

Решением задачи (1.7) является диагонализация матрицы F . Существуют специальные процедуры диагонализации матрицы,

например способ Якоби. При численном решении данной задачи используют другую форму преобразования: делают целый ряд операций итерационной диагонализации матрицы F до сведения к нулю разности между левой и правой частью уравнения Рутана (1.5). В методе диагонализации величины собственных значений ϵ и собственных векторов $c_{i\alpha}$, полученные из предыдущего уравнения (1.7), подставляется в последующее до сходимости итерационного процесса. Эти итерации повторяются до тех пор, пока два последовательных значения энергии будут отличаться меньше, чем на заданную величину точности. Время расчета пропорционально N^4 .

Определение волновых функций производится подстановкой полученной величины энергии в уравнение (1.7). Полученные величины, постоянные C_i , дают возможность определить волновую функцию. Операция является трудоемкой. В квантовых расчетах пользуются полуэмпирическими, зависящими от экспериментальных параметров, и неэмпирическими методами, которые получаются решением уравнения Рутана. Методы различаются разными способами нахождения матричных элементов, описывающих взаимодействие электронов друг с другом, а также электронов и ядер атомов в (1.7). В полуэмпирических методах для этого пользуются приближенными эмпирическими формулами и экспериментальными параметрами. В неэмпирических методах выполняется численный расчет всех матричных элементов, учитывающий взаимодействия всех частиц. Особенность приближенных методов, основанных на решении уравнения Шрёдингера, следующая: чем сложнее молекула, тем меньше точность, тем труднее ее решать, используя численные методы. Существующие методы имеют ограничения, которые начинаются при увеличении количества атомов в молекуле до нескольких десятков.

1.3. Неэмпирические методы расчета молекул

Поиск собственных векторов и собственных значений энергий на основе уравнений Рутана не решает проблему расчета молекул. В неэмпирических методах матричные элементы взаимодействия электронов и атомных ядер вычисляются аналитически в заданном базисе АО. Поэтому решение задачи расчета молекул в огромной степени зависит от выбора базиса АО. К базисным функциям предъявляются следующие требования.

1. Базисные функции должны адекватно аппроксимировать истинные волновые функции.

2. Они должны интегрироваться при аналитическом вычислении интегралов уравнения Рутана.

3. Полное число базисных функций должно быть не очень большим. Расширенные базисы включают дополнительные орбитали, не занятые в основном состоянии.

4. Увеличение числа базисных функций позволяет точнее аппроксимировать распределение электронной плотности в молекулах.

Известно, что адекватное эксперименту распределение электронной плотности в атомах можно аппроксимировать так называемыми слейтеровскими АО экспоненциального вида, например $\exp(-\alpha r)$, $r\exp(-\alpha r)$, $xe\exp(-\alpha r)$, $ye\exp(-\alpha r)$ и т. д. Экспоненциальный вид функции создает трудности в численном вычислении кулоновских и обменных интегралов. Поэтому в настоящее время в квантовых расчетах используются гауссовы функции:

- $\exp(-\alpha r^2)$ — для s -орбиталей;
- $xe\exp(-\alpha r^2)$, $ye\exp(-\alpha r^2)$, $ze\exp(-\alpha r^2)$ — для p -орбиталей;
- $x^2e\exp(-\alpha r^2)$, $y^2e\exp(-\alpha r^2)$, $z^2e\exp(-\alpha r^2)$, $xye\exp(-\alpha r^2)$, $xze\exp(-\alpha r^2)$, $yeze\exp(-\alpha r^2)$ — для d -орбиталей.

Гауссовы функции плохо воспроизводят распределение электронной плотности в атомах и молекулах. Для преодоления этого недостатка используют суперпозицию, т. е. линейные комбинации этих функций. В таком подходе любая базисная орбиталь является линейной комбинацией из нескольких десятков примитивных гауссовых функций. Например, используются следующие комбинации:

- 3-21G, 3-21G* и 3-21G** (H до Ar);
- 6-21G, 6-21G* и 6-21G** (H до Ar);
- 6-31G, 6-31G* и 6-31G** (H до Ar);
- 6-311G, 6-311G* и 6-311G** (H до Ar);
- D95, D95* и D95** (H до Cl).

Например, использование 6-31G**, валентно-расщепленных базисов с поляризационными d -орбиталями, позволяет существенно расширить количество различных по природе молекул и получить более хорошую картину распределения электронной плотности.

В заключении следует отметить, что расчеты молекул неэмпирическими методами также являются приближенными по следующим причинам:

- возникает проблема взаимодействия многих тел, нерешенная в теоретической физике;
- не учитываются тонкие электромагнитные и нерелятивистские эффекты взаимодействия спинов и систем спинов электронов;
- в полной мере слабо учитывается эффект электронной корреляции;
- возникает проблема неполноты использованного базиса;
- возникают погрешности разделенного движения электронов и ядер (адиабатического приближения).

1.4. Проблема электронной корреляции и электронного базиса

Расчеты, проводимые в приближении самосогласованного поля (SCF), базируются на одноэлектронной модели. Эта модель рассма-

тривает каждый электрон внутри усредненного поля, созданного всеми остальными электронами. При этом предполагается мгновенное взаимодействие электронов, которые по принципу Паули стремятся избегать друг друга, если имеют одинаковые спины. Подобная корреляция снижает среднее межэлектронное отталкивание и снижает энергию состояния.

Различают статические электронные корреляции и динамические. Статические корреляции проявляются при энергетическом вырождении электронного состояния, а динамические — со стремлением атомных электронов с однонаправленностью спинов избегать друг друга. По принципу Паули частицы с одинаковыми спинами отталкиваются, и их движение становится зависящим от спинов других частиц. В молекулах и атомах это относится к электронам. Этот эффект взаимодействия спиновых частиц называется *эффектом корреляции*, так как движение электронов скоррелировано. Если этот эффект не будет учитываться, то расчеты дадут завышенную энергию квантовой системы.

Как уже отмечалось, в подходе Хартри — Фока эффект электронной корреляции не учитывается. Различие между полной энергией, рассчитанной в подходе Хартри — Фока, и энергией, полученной в точном методе, называется *корреляционной энергией*. Учет электронной корреляции, по данным многочисленных расчетов, всегда снижает полную энергию системы. В результате параметры молекул вычисляются неточно. Относительная погрешность расчетов энергии для небольших двухтомных и трехатомных молекул достигает 0,5 %, для средних молекул — до 10 % и более.

Учет корреляции проводят методами, большинство которых основано на разложении волновой функции по множеству возбужденных слэйтеровских детерминантов, либо на теории возмущений, теории функционала электронной плотности, либо на сочетании этих подходов.

1.5. Методы квантовой механики молекул, учитывающие корреляцию электронов в приближении Хартри — Фока

Учет электронной корреляции является сложной и громоздкой даже для современных ЭВМ вычислительной задачей. С этой целью применяются следующие методы: конфигурационного взаимодействия, теории возмущений, взаимодействия электронных пар, теории функционала плотности.

В методе конфигурационного взаимодействия (КВ, или *CI* — *configuration interaction*) многоэлектронную волновую функцию Φ рассматривают как суперпозицию значительного числа слэйтеров-

ских детерминантов для различных возбужденных состояний молекул Ψ_k :

$$\Phi = \sum C_k \Psi_k,$$

где C_k — коэффициенты разложения; Ψ_k — детерминанты, состоящие из одноэлектронных волновых функций возбужденного состояния.

Таким образом, многоэлектронная волновая функция раскладывается в линейную суперпозицию детерминантов Слейтера. Каждый такой детерминант состоит из волновых функций, учитывающих расположение каждого электрона у всех атомов системы, при этом учитываются их спины (так называемые спин-орбитали). Эти детерминанты Слейтера записываются для основного и возбужденного состояний. Полная волновая функция, таким образом, учитывает весь возможный набор электронных переходов в возбужденное состояние. Метод КВ применим к описанию возбужденных состояний и расчету электронных спектров, расчету открытых электронных оболочек свободных радикалов. Существенным недостатком метода КВ является огромный объем машинного времени, так как при переходе к большим молекулам время растет пропорционально объему базиса как N^8 .

Теория возмущений. Расчеты по теории возмущений предполагают, что в процессе межчастичного взаимодействия электронная корреляция слабо меняет волновую функцию основного состояния. Это изменение ищется в виде линейной и нелинейной поправки к гамильтониану. Возмущение рассматривается как разность между точным значением гамильтониана H (где корреляция электронов учтена) и гамильтонианом нулевого порядка H_0 , рассчитанным по Хартри — Фоку. Учет поправок второго порядка теории возмущений позволяет определить энергию электронной корреляции. При этом корреляционные поправки учитываются по различным модификациям теории возмущений, таким как теории Мёллера — Плессета, Бриллюэна — Вигнера и т. д. Показано, что теория возмущений Мёллера — Плессета (*MP*) пригодна для оценки вандер-ваальсовых взаимодействий, водородных связей и переходных состояний элементарных химических реакций. Практика показывает, что наиболее эффективно приближение теории возмущений Мёллера — Плессета 2 и 4 порядков (*MP2* и *MP4*). Недостатком методов *MP* являются большие временные затраты, например время расчета в *MP2* пропорционально n^5 . Кроме того наблюдается низкая эффективность метода при расчете электронной структуры больших молекул и систем с открытой оболочкой, в частности парамагнитных наноструктур.

Метод электронных пар. В методе электронных пар корреляционная энергия рассматривается в виде суммы корреляционных эффектов каждой электронной пары. Простым примером метода явля-

ется приближение независимых электронных пар (*IEPA*), в котором корреляционная энергия является суммой энергий всех электронных пар. Недостатки заключаются в том, что энергия электронной корреляции получается завышенной. Кроме того, возникают вычислительные трудности, так как в *IEPA* не учитывается неаддитивное взаимодействие различных электронных пар.

1.6. Теория функционала плотности

В последнее десятилетие в физике твердого тела и квантовой химии для расчета многоэлектронных молекул и тел вместо методов Хартри — Фока используется теория функционала электронной плотности (*density functional theory, DFT*). Основная идея метода *DFT* заключается в том, что все измеряемые в эксперименте свойства атомов и молекул обусловлены распределением электронной плотности (ЭП). В основе этого метода лежит теорема Хоэнберга — Кона, согласно которой энергия основного состояния электрона однозначно определяется его электронной плотностью. Математическая польза теории *DFT* объясняется тем, что волновая функция N электронов зависит от $3N$ переменных, а ЭП — от трех координат. Это многократно уменьшает количество компьютерных вычислений. Поэтому основная цель теории *DFT* — использование вместо многоэлектронной волновой функции ЭП.

В основе метода *DFT* используется формализм Кона — Шема, в котором задача взаимодействия многих электронов в поле атомных ядер сводится к задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором усредненном поле, включающем в себя суммарный потенциал взаимодействия всех атомных ядер, а также кулоновское и обменное взаимодействие электронов и, что чрезвычайно важно, их электронную корреляцию (влияние спинов и зарядов электронов друг на друга). ЭП $n(\vec{r})$ в методе *DFT* определяется выражением

$$p(r) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N) \quad (1.8)$$

(в выражении (1.8) используются кратные интегралы и дифференциалы третьего порядка d^3).

В методе *DFT* электроны молекулы рассматриваются как электронный газ с неоднородной ЭП, который движется в усредненном электромагнитном поле, создаваемом всеми частицами. В этом случае имеем аналог уравнения Шрёдингера для каждого электрона (одноэлектронное уравнение), которому соответствует волновая функция. Эти уравнения представляются следующим образом:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \bar{\nabla}^2 + V_0(r) + \int \frac{p(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \right) \phi_i(r) = E_i \phi_i(r), \quad (1.9)$$

где первый член справа представляет собой кинетическую энергию электронов; V_0 — потенциал поля, в котором движутся электроны; V_{xc} — обменно-корреляционный потенциал, который, так же как в полуэмпирических методах, выбирается из экспериментальных соображений; φ — волновая функция.

Так же как метод Хартри — Фока, метод *DFT* использует различные наборы базисных функций, например комбинации гауссовских атомных орбиталей, плоские электронные волны и т. д. Полная энергия системы согласно (1.9) является суммой кинетической энергии, потенциальной энергии электронов во внешнем поле, энергии кулоновского межэлектронного взаимодействия и обменно-корреляционной энергии. Следует отметить, что полная энергия и ее компоненты являются функционалами. Из математики известно, что функционал представляет собой обобщение понятия функции, так как построен на множестве функций. В методе *DFT* предполагается, что функционал, состоящий из суммы кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия имеет одинаковый вид для систем различной природы.

В теории Кона — Шема система из N электронов описывается многочастичной волновой функцией, которая является однозначным функционалом внешнего потенциала. Поэтому наблюдаемая ЭП также является однозначным функционалом этого потенциала. При минимизации энергии по ЭП с учетом (1.9) получается система самосогласованных уравнений Кона — Шема:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \\ V_{eff}(\vec{r}) = eV_0(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2, \end{cases} \quad (1.10)$$

где обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$; E_{xc} — обменно-корреляционная энергия; Δ — знак вариации (аналог дифференциала для функционала).

Точность метода Кона — Шема улучшается введением поправки в функционал, которая зависит от неоднородности электронного газа (градиента электронной плотности). Так как градиент плотности учитывает неоднородность электронных взаимодействий, большинство современных вариантов *DFT* используют приближение *GGA* (*generalized gradient approximation* — обобщенное градиентное приближение).

Основной проблемой *DFT* является учет корреляционной и обменной энергии. В настоящее время *DFT* используется с различными

ми функционалами. Наиболее широко используются функционалы Бекке — Пердью (*BP*), Бекке — Ли — Янга — Парра (*BLYP*) и Пердью — Бурке — Эрнцерхофа (*PBE*). В расчете небольших и средних по размеру молекул с открытой оболочкой обменно-корреляционный функционал рассматривается состоящим из обменной и корреляционной компонент. Эти компоненты целесообразно комбинировать различными способами независимо друг от друга и применять различные приближения.

Например, функционал *B3LYP* содержит пять компонент (три Хартри — Фока, обменный функционал Бекке и функционал Слейтера). корреляционная часть представляется в виде суммы из двух функционалов Воско — Вилка — Нусара (*VWN*) и Ли — Янга — Парра (*LYP*). Обменные компоненты рассматриваются в виде линейной суммы с разными весовыми коэффициентами. Эти коэффициенты выбираются так, чтобы расчет наиболее соответствовал реальному эксперименту по определению структурно-химических характеристик и теплоты образования молекул.

Применение этих функционалов приводит к удовлетворительным результатам при расчете геометрии и теплот образования для обычных органических и неорганических молекул.

Очень хорошие результаты достигнуты для расчета твердых тел, состоящих из большего числа однородных атомов, например углерода, кремния и т. д. Вместе с тем метод *DFT*, как и любой другой метод в квантовой химии, имеет недостатки: неточности в расчете ширины запрещенной зоны в молекулах и наноклстерах, погрешности в расчетах потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул с большим числом атомов и ограниченность к расчету систем с открытыми электронными оболочками, например со свободными радикалами. Точность метода снижается при переходе к большим молекулам, содержащих гетероатомы и *d*-элементы. Кроме того, расчеты по теории *DFT* имеют подгоночный характер относительно выбора взаимодействия системы электронов по воле исследователя. Тем самым методы теории *DFT* приближаются к полуэмпирическим методам. Указанные недостатки не умаляют значение метода *DFT* для расчета малых и средних молекул.

1.7. Полуэмпирические методы расчета молекул

Для описания полуэмпирических квантовохимических приближений запишем уравнения Рутана в виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{j\lambda} C_{j\sigma} \left(K - \frac{1}{2} J \right), \quad (1.11)$$

$$K = \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle, J = \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle,$$

где

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu} h \chi_{\nu} dQ$$

— одноэлектронный остоновый интеграл; K — матрица кулоновских интегралов; J — матрица обменных интегралов;

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) (1/r_{12}) \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dQ_1 dQ_2$$

— двухэлектронный кулоновский интеграл;

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) (1/r_{12}) \chi_{\nu}(2) \chi_{\sigma}(2) dQ_1 dQ_2$$

— двухэлектронный обменный интеграл; dQ_1, dQ_2 — элементарные объемы; $C_{j\lambda}, C_{j\sigma}$ — коэффициенты разложения молекулярных орбиталей на соответствующие атомные орбитали согласно квантовому принципу суперпозиции (1.1).

В выражениях для кулоновского и обменного интегралов индексы ν и μ относятся к АО первого атома, а индексы λ и σ — к АО второго атома. Как видно из приведенных выше выражений, в кулоновских интегралах переходы электронов не отражаются, электроны соответствующих АО локализованы. В обменных интегралах АО разных атомов ν и λ меняются местами, этим отражается обмен электронов (когда электрон одних атомов оказывается в поле притяжения других атомов).

Остоновый интеграл характеризует притяжение каждого электрона к остову атомных ядер. Кулоновские интегралы увеличивают полную энергию и характеризуют взаимное отталкивание электронов, которые находятся вблизи одних и тех же ядер. Обменные интегралы отражают обмен электронов месторасположением и характеризуют снижение энергии в результате этого процесса.

Выражение (1.11) удобно представить через матрицу плотности $P_{\lambda\sigma}$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \sigma\nu \rangle \right) \quad (1.12)$$

при условии нормировки $\sum_{\mu,\nu} C_{m\mu} C_{n\nu} C_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & m = n, \\ 0, & m \neq n. \end{cases}$

Как уже отмечалось, в численном решении уравнений Рутана появляется колоссальный объем вычислений, трудоемких даже для суперкомпьютеров, так как время расчета интегралов (1.12) в базисе объемом N пропорционально $N^4/8$. Все это требует ряда упрощений, которые составляют суть полуэмпирических методов. Например, в отличие от неэмпирических методов полуэмпирические подходы учитывают лишь валентные электроны атомов. В полуэмпирических методах для упрощения уравнений Рутана пренебрегают значительной долей кулоновских интегралов. Это снижает вычисли-

тельные затраты, которые обусловлены интегралами кулоновского и обменного взаимодействий электронов.

Одноцентровые и другие интегралы в полуэмпирических методах обычно задаются в неявном виде и калибруются таким образом, чтобы обеспечить согласие с экспериментом по теплотам образования, геометрии молекул и т. д. Рассмотрим основные методы.

Пренебрежение дифференциальным перекрыванием (NDO — *neglect of differential overlap*) — упрощение, применяемое в полуэмпирических расчетах. В этом приближении пренебрегают перекрыванием атомных орбиталей различных атомов. Физической основой NDO является экспоненциальное убывание АО. Используя это свойство, можно сократить количество двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов.

Эти методы делятся на две группы. К первой группе принадлежат методы расчета *CNDO* (*complete neglect of differential overlap*, **полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием** — ППДП), ко второй группе относятся методы расчета *INDO* (*intermediate neglect of differential overlap*, **частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием** — ЧПДП) и методы *MINDO* — **модифицированного частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием** (МЧПДП).

Метод *CNDO* был разработан Д. Поплом в 1965 г. Особенность метода *CNDO* состоит в том, что из двухэлектронных интегралов рассматривают только кулоновские, а в методах *MINDO* кроме кулоновских интегралов учитываются и одноцентровые обменные интегралы. Приближения сводятся к следующему.

1. Для основного интеграла $H_{\mu\nu}$ предполагается, что

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu},$$

где β_{AB} — так называемый резонансный интеграл — параметр, зависящий от взаимодействия электронов атома А с электронами атома В:

$$\beta_{AB} = (\beta_A + \beta_B)/2;$$

$S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания АО χ_μ и χ_ν .

2. $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = 0$ при $\mu \neq \nu$, $\lambda \neq \sigma$;

3. $\gamma_{\mu\nu} = \langle \lambda\lambda | \mu\mu \rangle \neq 0$.

Интегралы $\beta_{\mu\nu}$ и γ_{AB} выбираются из параметризации структуры молекул и термохимических свойств. Резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ аппроксимируются по простой формуле

$$\beta_{\mu\nu} = G_{AB}(I_\mu + I_\nu)S_{\mu\nu},$$

где G_{ab} — эмпирический параметр, характеризующий типы взаимодействующих атомов; I_μ , I_ν — энергии ионизации атомов.

Уравнения Рутана для приближения *CNDO* имеют вид

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu};$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}.$$

В отличие от *CNDO* в методе *INDO* учитываются одноцентровые кулоновские и обменные электроны. Методы *CNDO* и *INDO* воспроизводят равновесную геометрию молекул, но дают ошибку в расчетах теплот образования, энергий молекулярных орбиталей, УФ и ИК-спектров спектров молекул.

В 1975 г. Дьюаром был улучшен метод *INDO* — *MINDO/3*. Параметризация проводилась по теплоте образования молекул. Теплота образования воспроизводится в *MINDO/3* с средней точностью ~4 ккал/моль, а потенциалы ионизации — со средней точностью до 0,3 эВ. Но спектральные характеристики молекул, а также водородные связи в *MINDO/3* воспроизводятся неудовлетворительно. Особенностью метода *MINDO/3* является зависимость параметров от свойств отдельных атомов, без задания свойств их парных комбинаций. Это позволяет расширить область применения метода к крупным молекулам.

В **методах пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием** (ПДДП, *NDDO*) учитываются пространственная ориентация *p*-орбиталей при расчете интегралов отталкивания, а также трех- и четырехцентровые интегралы, которые ответственны за перекрывание АО одного и того же атома. Метод *MNDO* (*modified neglect of diatomic overlap* — *модифицированное пренебрежение двуатомным перекрыванием*) основан на более строгом приближении *NDDO*, в котором учитываются одноцентровые интегралы $\langle ii | ii \rangle$ и двухцентровые интегралы типа $\langle ii | kk \rangle$ (*i* и *k* принадлежат к разным атомам).

Кроме того, рассматриваются кулоновские интегралы, у которых все четыре орбитали $\chi_i, \chi_j, \chi_k, \chi_l$ принадлежат к одному атому. Выделяются также интегралы $\langle ik | jl \rangle$, в которых орбитали χ_i и χ_k относятся к одному, а χ_j и χ_l — к другому атому. Метод *NDDO* совместим с полным методом Хартри — Фока — Рутана и сводится к следующему:

1) при расширении базисного набора АО соответствие между результатами расчетов по полному методу Хартри — Фока — Рутана и по методу *NDDO* теоретически может улучшаться;

2) переход к слейтеровскому атомному базису приводит к уменьшению абсолютных значений интегралов, которые отбрасываются в *NDDO*, примерно на порядок.

Это повышает качество расчетов *NDDO*.

Метод *MNDO* превосходит *MINDO/3* при расчетах непредельных соединений, имеющих неподеленные электронные пары на сосед-

них атомах и позволяет адекватно рассчитывать молекулы с тройными связями.

Недостатком метода *MNDO* является невозможность расчета молекул, содержащих *d*-элементы. В дальнейшем была преодолена основная ошибка методов *MNDO* — завышение энергии межатомного отталкивания. Это достигается заменой слейтеровскими функций гауссовскими (метод *AMI*). Недостатком *AMI* является неприменимость его к молекулам, содержащим *d*-орбитали.

Расширенным вариантом *AMI* является метод *PM3*, для которого параметры получены обработкой большого массива экспериментальных данных. Недостатками метода *PM3* является его ограниченность расчетов основных состояний органических молекул, не содержащих *d*-элементы.

Особенности полуэмпирического метода расчета молекул *PM3*. Метод *PM3* во многих случаях сопоставим с методами расчетов, которые не используют эмпирические данные (методы *ab initio*¹). Этот метод дает возможность включения большого числа взаимодействующих атомов в молекулу при удовлетворительном совпадении с экспериментом. С помощью *PM3* возможен расчет следующих физико-химических свойств соединений: дипольных моментов, теплоты образования и атомизации, сродства к электрону, потенциалов ионизации, поляризуемости, сверхполяризуемости 1-го и 2-го порядков, абсолютной электроотрицательности, определение геометрической и электронной структуры, вращательных барьеров. Кроме того, на качественном уровне возможна интерпретация инфракрасных спектров (ИК-спектров) и спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектров).

Результаты расчетов по *PM3* и *ab initio* сопоставимы для молекул, содержащих несколько десятков атомов углерода. На основе приближения *PM3* получены теплоты образования свободных радикалов углеводородов со средним абсолютным отклонением от эксперимента, не превышающим 5,0 кДж/моль, и адекватные эксперименту структуры больших биологических молекул. Метод *PM3* параметризован для большого числа элементов, но параметры получены по ограниченному набору экспериментальных данных. Для небольших молекул *PM3* дает хорошие результаты в расчете структуры молекул и стандартных теплот образования. Ошибка по длинам связи не превышает 0,004 нм, ошибка по валентным углам — не более 4 градусов.

В заключение можно отметить, что полуэмпирические методы обладают недостатком, который заключается в необходимости параметризации эмпирических параметров для различных молекул.

¹ *ab initio* — устоявшийся научный термин, означающий решение задачи из первых основополагающих принципов.

Поэтому расчет свойств всех молекул на основании подборки параметров для узких групп соединений не может быть надежным. Таким образом, зависимость от эксперимента — общий и наиболее существенный недостаток полуэмпирических методов квантовой химии. Кроме того, недостатком полуэмпирических методов является низкая точность расчетов молекул с открытыми оболочками. Отдельные результаты расчетов полуэмпирическими и неэмпирическими методами приведены в табл. П.1 и П.2 приложения.

1.8. Общие принципы расчета геометрии молекул в методах квантовой химии и молекулярной механики

Известно, что устойчива только та конфигурация молекул, которая соответствует минимуму ее потенциальной энергии. Поэтому для поиска таких конформаций решается задача поиска минимума энергии U как функции координат атомов и валентных углов:

$$U = \min(q_1, \dots, q_n; \theta_1, \dots, \theta_n), \quad (1.13)$$

где q — координаты атомов; θ — валентные углы между атомами.

Такая задача поиска минимума функции от многих переменных называется задачей оптимизации и решается методами нелинейного программирования. Эти точки характеризуются равными нулю значениями первых производных. Выделяют несколько видов особых точек (рис. 1.2): локальный минимум (а), седловая точка (б), максимум (в).

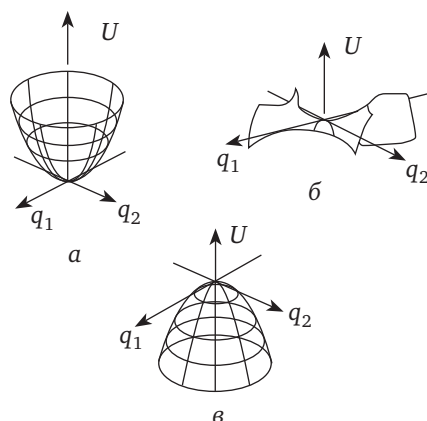


Рис.1.2. Особые точки поверхности потенциальной энергии U

Особыми точками гиперповерхности потенциальной энергии называются точки, в которых выполняются условия стационарно-

сти, т. е. первая производная от потенциальной энергии U по всем нормальным колебательным координатам Q_i равна нулю:

$$+\partial U/\partial Q_i = 0, i = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (1.14)$$

Из теории функций многих переменных известно, что экстремум функции многих переменных описывается матрицей Гессе, элементы которой — вторые производные функции по всем аргументам. В данном случае матрица Гессе представляет собой вторую производную от энергии по всем возможным координатам атомов в молекуле и имеет вид

$$H(U) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial Q_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_1 \partial Q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_1 \partial Q_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Q_2 \partial Q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_2 \partial Q_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Q_n \partial Q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_n \partial Q_2} & \dots & \frac{\partial^2 U}{\partial Q_n^2} \end{pmatrix}. \quad (1.15)$$

Определитель этой матрицы Δ_H называется гессианом. Если $\Delta_H > 0$ в точке $U(Q_0)$, то эта точка является локальным минимумом энергии, если $\Delta_H < 0$, то точка $U(Q_0)$ соответствует максимуму энергии.

В седловой точке, отвечающей переходному состоянию, — одномерном локальном максимуме — из нормальных координат одно и только одно из собственных чисел гессиана меньше нуля.

Глобальный минимум в решении задачи минимизации геометрии ищется методом градиента. Градиентом в данном случае является первая производная потенциальной энергии по координатам. Точка на поверхности потенциальной энергии, в которой градиент обращается в нуль, соответствует глобальной энергии.

Молекулярная структура в точке глобального экстремума является самой стабильной. Локальные минимумы, как правило, тоже имеют химический смысл и, например, могут соответствовать различным изомерам или переходным состояниям. Матрица вторых производных от энергии по координатам атомов позволяет рассчитать инфракрасный спектр молекулы, так, проведение диагонализации матрицы Гессе позволяет определить нормальные моды колебаний и вычислить колебательные частоты.

Известен ряд численных методов поиска глобального минимума. Общая схема состоит в последовательном нахождении градиента потенциальной энергии в i -й точке в гиперпространстве координат (вектор координат X_i) и перемещение в новую точку X_{i+1} с шагом dx в направлении убывания градиента потенциальной энергии $-\partial U/\partial X_i$

до выполнения условий глобального минимума (1.13)—(1.15). При этом происходит итерационный процесс $X_{i+1} = x_i + dx$.

Метод наискорейшего спуска широко применяется в нелинейном программировании для поиска минимума функций от многих переменных. Этот метод реализуется по следующему алгоритму: вычисляется градиент энергии в начальной точке, затем выполняют шаг в направлении антиградиента, шаги продолжают до тех пор, пока функция убывает. В точке минимума по данному направлению процедуру опять повторяют. При смене направления движения каждый раз вновь вычисляется градиент. Недостатком метода является его малое быстродействие, так как обеспечение сходимости требует множества шагов. Кроме того, метод неприменим к негладким функциям.

Метод Ньютона — Рафсона представляет собой многомерную оптимизацию и используют производные для поиска экстремумов функции. В методе осуществляется линейная аппроксимация производной функции в начальной точке. При этом точка, в которой аппроксимирующая линейная функция становится равной нулю, принимается как последующие приближения.

1.9. Метод молекулярной механики

Понятно, что дебройлевская длина волны атомов в молекулах существенно меньше длины волны электрона, так как масса иона примерно в 10^4 больше массы электрона:

$$\lambda = \frac{h}{Zm_p v},$$

где m_p — масса протона, равная приблизительно 1500 масс электрона; v — скорость перемещения атомов в молекуле.

Это дает возможность рассматривать атомы в молекуле как систему материальных точек в виде классических взаимодействующих ньютоновских частиц. Взаимодействие частиц друг с другом осуществляется посредством потенциальных электромагнитных полей, задаваемых эмпирическими потенциалами парного взаимодействия. Потенциальная энергия взаимодействия определяется такими структурными характеристиками, как длины и углы связей, торсионные углы. Кроме того, она зависит от различных нековалентных взаимодействий, например кулоновских взаимодействий, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. В таких расчетах силы, действующие на атомы, вычисляются через функции координат атомов.

Метод молекулярной механики использует уравнение Ньютона или формализм Гамильтона и Лагранжа, которые выражают соответствующие обобщенные системы дифференциальных уравнений движения:

уравнение Ньютона

$$\sum_{i=1}^N m_i \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = \sum \vec{F}_i;$$

уравнения Гамильтона

$$\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j, \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = -\dot{q}_j, \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = -\frac{\partial L}{\partial t};$$

уравнения Лагранжа

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i},$$

где $L = T - V$, $H = T + V$; q и p — обобщенные координаты и импульсы.

Уравнения содержат гиперповерхности потенциальной энергии в гамильтонианах и лагранжианах. В соответствии с вариационными принципами, как и в квантовых методах, решение уравнений сводится к заданию наиболее эффективных суммарных потенциалов межчастичного взаимодействия и дальнейшей минимизации по атомным координатам. Энергия молекул, которые рассматриваются подобно жестким пружинам и описываются законом Гука, складывается из упругой энергии связи, энергии механического сгибания валентных углов, энергии пространственных угловых деформаций, энергии электростатических взаимодействий, энергии вандервальсовых взаимодействий всех типов. В настоящее время метод позволяет минимизировать энергию молекулярных систем, состоящих из 10^3 — 10^4 атомов.

В молекулярной механике для прогнозирования геометрии сложных молекул используются значения параметров, полученные на основе изучения большого числа различных молекул.

При этом для параметризации силового поля осуществляется подбор параметров для расчета потенциальных функций, так, чтобы получить согласие расчета и эксперимента. Главным параметром является гуковская силовая константа k в идеальном гармоническом осцилляторе: $F = -kx$. Иными словами, это силовая характеристика химической связи в молекуле, которая рассматривается как пружина. Эта силовая постоянная k является мерой жесткости связи и характеризует колебательные частоты молекул в инфракрасных спектрах. Собственные частоты системы частиц вычисляются по классической зависимости

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (1.17)$$

где m — приведенная масса частицы; k — силовая постоянная, определяемая характером сил, действующих между частицами.

Так как в диамагнитных атомах и молекулах взаимодействие носит электростатический характер, то k можно оценить из закона Кулона:

$$k \sim e^2 / a_0^3,$$

где e — заряд электрона; a_0 — характерное расстояние между атомами.

Молекулы состоят из частиц двух сортов — валентных электронов и атомных остовов — ионов. Для электронов характерная частота $\nu_e \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, а для ионов, которые приблизительно в 10^4 раз тяжелее, $\nu_i \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Это соответствует длинам волн $\lambda_e \sim 0,1 \text{ мкм}$ и $\lambda_i \sim 10 \text{ мкм}$ (в ИК-областях спектра).

Большие силовые постоянные отвечают жестко связанным системам. Как следует из формулы (1.17), частота колебаний зависит не только от постоянной k , но и от массы колебательной системы. Кроме того, параметрами метода молекулярной механики служат валентные углы и длины связей.

В обычных моделях молекулярной механики рассматриваются энергии растяжки связей ($U_{\text{раст}}$), энергии деформации валентных углов ($U_{\text{деф}}$), а также деформации двугранных (торсионных) углов ($U_{\text{торс}}$). Кроме того, учитываются взаимодействия валентно не связанных между собой молекулярных атомов, которые являются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями ($U_{\text{вдв}}$). В полярных и заряженных частицах учитываются вклады электростатических взаимодействий ($U_{\text{эл-стат}}$):

$$U = \sum U_{\text{раст}} + \sum U_{\text{деф}} + \sum U_{\text{торс}} + \sum U_{\text{вдв}} + \sum U_{\text{эл-стат}}$$

В методе широко применяются эмпирические потенциалы (табл. 1.1). В частности, для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий в предельных углеводородах используют потенциалы типа потенциалов Бикингема. Эти потенциалы предполагают экспоненциальную зависимость сил межмолекулярного отталкивания и притяжения от расстояния R между ними:

$$U(R) = be^{-aR} - cR^{-6} - dR^{-8},$$

где a, b, c, d — эмпирические постоянные.

Таблица 1.1

Наиболее распространенные потенциалы в молекулярной механике

Потенциал	Вид функции	Примечание
Бикингема	$A \exp(-r/\rho) - Cr^{-6}$	Для ван-дер-ваальсовых взаимодействий
Леннарда — Джонса	$A r^{-m} - B r^{-n}$	Парные потенциалы атомов

Потенциал	Вид функции	Примечание
Гармонический	$1/2k_2(r - r_0)^2 + 1/2k_2(r - r_0)^3 + 1/2k_2(r - r_0)^4$	Молекула как система гармонических осцилляторов
Стилидже-ра — Вебера (SW2)	$A \exp(\rho/(r - r_{\max})) (Br^4 - 1)$	Эффективен при наличии водородных связей

Для прогноза энергии взаимодействия сложных молекул в эмпирические парные потенциалы делаются различные поправки. К примеру, рассматривают полное взаимодействие как сумму взаимодействий между всеми атомами различных структурных групп.

Потенциал Леннарда — Джонса эффективен при расчете энергии межмолекулярного взаимодействия. Этот потенциал отражает резкое возрастание сил отталкивания между молекулами при уменьшении расстояния, по закону R^{-n} и описывается выражением

$$U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

где ϵ и σ — эмпирические константы; r — расстояние между взаимодействующими частицами; член $(\sigma/r)^{12}$ описывает отталкивание между частицами, $(\sigma/r)^6$ — притяжение между частицами.

Существенным недостатком изложенного метода является изоляция молекулы от своего окружения. Этот недостаток преодолевается в методе молекулярной динамики и статистических методах построения ансамблей наночастиц, учитывающих влияние температуры на конформацию молекулы или систему взаимодействующих молекул.

1.10. Особенности расчета электронных спектров молекул полуэмпирическими и неэмпирическими методами

Полуэмпирические методы, пригодные для оценки основного состояния молекул, нельзя использовать для расчетов УФ и видимых спектров, так как они удовлетворительно передают только энергии синглет-синглетных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ (видимая и ближняя ультрафиолетовая области спектра), ошибка в этом случае достигает 0,5 эВ. Для расчета переходов $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ метод PM3 непригоден, поэтому для этой цели используется метод ZINDO/S, дающий в этом случае ошибку порядка 10 %. Метод ZINDO/S является версией метода INDO, параметризованного для воспроизведения УФ и видимых оптических переходов. В данном методе проводится учет конфигурационного взаимодействия (КВ) с одночастичными воз-

буждениями. Ошибки *ZINDO/S* при расчетах энергии электронных переходов $n \rightarrow \pi^*$ даже для довольно сложных молекул не превышают нескольких десятых электронвольта.

В табл. 1.2 представлен пример расчета электронных спектров поглощения сопряженных молекул методом *ZINDO/S*. Ошибки в расчетах методом *ZINDO/S* следуют из-за использования приближения полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, в котором не учитываются все интегралы, описывающие взаимодействия для переходов $n \rightarrow \pi^*$.

Таблица 1.2

Расчет электронных спектров поглощения простых молекул методом *ZINDO/S* по данным Бурштейна¹

Электронное состояние	Энергия перехода, эВ		Сила осциллятора	
	расчетная	эксперимент	расчетная	эксперимент
Молекула бензола				
$^1B_{2u}$	4,8	4,9	0	0,002
$^1B_{1u}$	6,1	5,9	0	0,1
$^1E_{2u}$	6,9	6,7	1,2	0,7
Молекула пиридина				
1B_2	4,4	4,3	0,006	0,003
1B_1	5,0	4,8	0,06	0,04
1A_1	6,2	6,2	0,08	0,20
1B_1	7,2	7,0	0,8	1,3

Для электронных переходов $n \rightarrow \pi^*$ расхождение данных расчета и эксперимента больше, причем вычисленные значения в большинстве случаев получаются заниженными. Это связано с использованием приближения ППДП и приближения Хартри — Фока, в котором не учитывается ряд интегралов взаимодействия между электронами, вносящих существенный вклад в энергии переходов $n \rightarrow \pi^*$. Энергия синглет-триплетного расщепления для возбужденных состояний (n , π^*)-типа получается равной нулю, хотя на практике в ряде случаев она достигает 1 эВ.

Для расчета энергий переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ точность расчетов полуэмпирическими методами неудовлетворительна. Это связано с особой структурой возбужденного состояния молекул и особенностями математических моделей квантовой химии. В полуэмпирических методах для основного состояния молекул используется минимальный слейтеровский базис, который не позволяет рассчитать параметры переходов Ридберга. Эти переходы лежат в области электронных переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и часто смешиваются с ними. Поэтому для рас-

¹ Бурштейн К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии : монография. М. : Наука, 1989.

чета переходов $\sigma \rightarrow \sigma^*$ целесообразны неэмпирические методы при использовании базисов очень большого размера. Это связано с тем, что набор базисных орбиталей, подобранный для основного состояния, не подходит для возбужденного.

Кроме того, не совсем понятны процессы, происходящие при возбуждении молекул. Считается, что при возбуждении молекулы электронное облако расширяется, наблюдаются дополнительные корреляционные эффекты, существенно изменяющие взаимодействие электронов. Поэтому необходимо изменить базис, добавляя, например, диффузные атомные орбитали и учитывая конфигурационное взаимодействие большего числа электронно-возбужденных состояний.

Обычно эти расчеты проводят по следующей процедуре. проводят предварительную оценку по теории возмущений и все однократно и дважды возбужденные конфигурации разделяют на три группы. К первой группе относят конфигурации, которые вносят заметный вклад в электронную волновую функцию возбужденного состояния, взаимодействие с ними учитывают методом конфигурационного взаимодействия. Ко второй группе относят конфигурации, которые вносят меньший вклад в волновую функцию возбужденного состояния. К третьей группе относят конфигурации, дающие очень малый вклад, и взаимодействием с ними пренебрегают.

С увеличением размера соединения трудности вычислений очень быстро возрастают. Для небольших молекул данные расчета согласуются с экспериментом с ошибкой до 0,05 эВ.

Неэмпирические методы наиболее широко применяются для расчета энергии ридберговских переходов. Следует помнить, что выводы об отнесении электронных переходов к полосам Ридберга не всегда достоверны, так как последние накладываются друг на друга в области 7—8 эВ, например даже в небольших молекулах может быть расположено до десяти-пятнадцати ридберговских переходов. Тем не менее для интерпретации экспериментальных данных о ридберговских переходах надо пользоваться только неэмпирическими расчетами. Важно отметить, что для оценок энергий нижних электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ неэмпирические расчеты во многих случаях приводят к завышенным величинам с ошибкой до 0,5—2,0 эВ.

Для получения хорошего согласия с экспериментом для энергии электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в больших молекулах необходимо сильно расширять базис, увеличить варианты КВ, что приводит к экспоненциальному увеличению времени расчетов при некорректном результате. Таким образом, рассматривая электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в больших молекулах, можно пользоваться полуэмпирическими методами, так как они дают более точные результа-

ты (см. табл. 1.2). Следует отметить, что в сложных молекулах одна из важнейших характеристик перехода — сила осцилляторов, различается в расчетах и экспериментах на несколько порядков.

При нахождении численных значений параметров оптических спектров требуется высокая точность расчета, поэтому применяют различные виды метода КВ.

Для изучения электронных спектров поглощения молекул, содержащих системы сопряженных π -связей, таких как полиены, полиацетилены, полициклические ароматические углеводороды, используется полуэмпирический метод *ZINDO/S*. Ошибки при расчетах энергии электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ для молекул не превышают нескольких десятых электронвольта. Как правило, силы осцилляторов для электронных переходов рассчитываются с меньшей погрешностью по сравнению с энергиями переходов и в ряде случаев не соответствуют эксперименту на несколько порядков. Наиболее точные результаты в полуэмпирических методах расчета электронных спектров получаются для электронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$.

Для электронных переходов $n \rightarrow \pi^*$ вычисленные значения получаются заниженными. Это относится к разности энергий синглетного и триплетного состояний, которая получается равной нулю для возбужденных состояний (n, π^*)-типа, но из экспериментов известно, что эта величина может достигать 1 эВ для органических молекул. Ридберговские состояния, когда электрон достигает высших возбужденных МО, этим методом вообще рассчитать невозможно.

Неэмпирические методы в настоящее время широко применяются для расчетов электронных спектров, но они не всегда приводят к хорошему совпадению с экспериментом. Это связано с тем, что базисные функции основного состояния непригодны для возбужденного состояния молекул. В возбужденном состоянии молекула меняет свою геометрию. Эту особенность пытаются учесть путем включения в базисный набор дополнительных диффузных орбиталей. Кроме того, пытаются учесть взаимодействия значительного количества электронно-возбужденных состояний в слеиторовских детерминантах молекулы.

Хорошие результаты в расчете спектров дает метод конфигурационного взаимодействия. В этом методе многоэлектронную волновую функцию Φ рассматривают как линейную суперпозицию большого числа детерминантов Слейтера Ψ_k . Многоэлектронная волновая функция в этом методе рассматривается как суперпозиция (сумма) детерминантов Слейтера, описывающих различные возбужденные конфигурации. Полную волновую функцию для всевозможных возбуждений получают вариационным путем. Причем различные спин-орбитали в слеитеровских детерминантах сохраняются неизменными, и варьируются только коэффициенты разложения. Ме-

тод конфигурационного взаимодействия применяется к расчетам возбужденных состояний молекул, имеющих открытые оболочки, например к таким, как свободные стабильные радикалы и аналогичные частицы.

Существенной трудностью метода КВ является очень большой объем вычислений при переходе к большим молекулам и наночастицам. Так, время расчета пропорционально числу атомов в 8-й степени. Метод КВ дает возможность прогнозировать энергии возбужденных состояний, а также энергии переходов и силы осцилляторов отдельных полос спектра. Корреляционная электронная волновая функция представляется следующим образом:

$$\Psi = \Phi_0 C_0 + \Phi_i^a C_i^a + \frac{1}{4} \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \Phi_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc} + \dots,$$

где C_k — коэффициенты; Ψ_k ($k \geq 1$) — слейтеровские детерминанты.

Слейтеровские детерминанты находят исходя из одноэлектронных волновых функций основного состояния и рассчитывают в приближении Хартри — Фока.

В частности, в модифицированных методах КВ рассчитываются взаимодействия между основным и возбужденным или двумя возбужденными состояниями.

Корреляционная электронная волновая функция имеет вид

$$\Psi = \Phi_0 C_0 + \Phi_i^a C_i^a + \frac{1}{4} \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab} + \frac{1}{36} \Phi_{ijk}^{abc} C_{ijk}^{abc} + \dots$$

Важным приложением метода является расчет УФ- и видимых спектров, сил осцилляторов, энергии адиабатического возбуждения, электронных плотностей и др.

Самая простая корреляционная функция может учитывать парные корреляционные эффекты электронов:

$$\Psi_0 = \Phi_0 + \frac{1}{4} \Phi_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab}.$$

Для расчета электронных спектров крупных молекул рекомендуют использовать более совершенные методы.

С развитием вычислительной техники распространение получили методы, основанные на нестационарной теории функционала плотности TDA (приближение Тамма — Данкова). Метод TDDFT основан на использовании нестационарного, т. е. зависящего от времени, функционала электронной плотности в молекулах. В расчетах используется вариационный принцип (минимума энергии), как в методе DFT, но уравнения типа (1.10) зависят от времени. В этих

уравнениях учитываются кинетическая и кулоновская энергии, а также зависящий от времени потенциал, который учитывает взаимодействие с каждым электроном размазанного по молекуле усредненного заряда всех остальных электронов. Метод основан на теореме Рунге — Гросса¹. По этой теореме между нестационарной электронной плотностью и потенциалом взаимодействия электронов имеется однозначное соответствие. Таким образом, метод расчета спектра молекул *TDDFT* базируется на зависящем от времени взаимодействии электронных оболочек молекул.

Недостатком метода является подгонка обменно-корреляционного функционала, который неизвестен и рассматривается приближенно, например методом *B3LYP* и др., с поправками для обменного потенциала на больших расстояниях. Наилучшие результаты при расчете спектров поглощения получаются при использовании функционала *LC-BLYP* (*long-range corrected BLYP*).

Для расчетов различных энергий возбуждения и сил осциллятора используется так называемый формализм линейного отклика в решение зависящего от времени уравнения Кона — Шема. В этом случае энергия возбуждения аппроксимируется по линейной зависимости электронной плотности основного состояния от времени.

Методом *TDDFT* удовлетворительно прогнозируются энергии электронных переходов, дипольные моменты этих переходов, а также максимумы полос спектра поглощения. Существенным преимуществом метода *TDDFT* является относительно небольшое время расчета спектров. Несмотря на то что в *TDDFT* используются весьма приближенные функционалы, расхождение с экспериментом при расчетах энергии возбуждений составляет не более чем 0,1—0,5 эВ. Но для обеспечения такой точности необходимо учитывать значительный по величине набор базисных атомных виртуальных орбиталей. Тем не менее в методе *TDDFT* получены согласующие с экспериментом результаты для сложных молекул². Например, по данному методу рассчитаны электронные спектры полимерных фуллеренов³.

¹ Кон В. Электронное строение вещества — волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336—338; Соломоник В. Г. Квантово-химические расчеты строения и колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул : учебно-методическое пособие. Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2008.

² Кон В. Электронное строение вещества — волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 3. С. 336—338.

³ Соломоник В. Г. Квантово-химические расчеты строения и колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул : учебно-методическое пособие. Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2008.

Таким образом, в отличие от стандартных методов *DFT*, которые дают возможность более-менее точно рассчитывать характеристики основного состояния молекул, нестационарная теория *TDDFT* позволяет рассчитывать возбужденные состояния, энергии и моменты перехода.

Методы, параметризованные для расчета УФ и видимых спектров, не пригодны для расчета структуры молекул в основном состоянии. Кроме того, методы расчета спектров можно использовать только для полуколичественной оценки ширины запрещенной зоны в органических полупроводниках и наночастицах.

1.11. Квазичастицы в органических полупроводниках и полимерах

В органических полупроводниках и полимерах в зависимости от их анизотропии, спинового состояния, диэлектрической проницаемости и зонной структуры могут наблюдаться практически все типы квазичастиц.

В молекулярной полимерной электронике квазичастицы играют серьезную роль. Так, невырожденными называются полимеры у которых две структуры соответствуют двум состояниям *A* и *B*, различающимся по энергии. Это может быть электронная энергия, свободная энергия образования и т. д.

В полимерах возникает разность энергий ΔE , соответствующих двум структурам. В структурах образуются дефекты, например при перескоке электронов с одной структурной группы на другую образуются положительно заряженная дырка, которая по мере движения электрона в электрическом поле будет перемещаться вдоль цепочки. В длинных цепочках, как и в кристаллах, могут возникать нелинейные одиночные волны, образованные движением электронов и дырок. Такие волны называются *солитонами*. Для вырожденных состояний полимеров при переходе от одной молекулы к другой возможно движение солитонов. В невырожденных полимерах при большой разности энергий солитоны зарождаются и исчезают на границах структур. Таким образом, существование дефекта типа солитона в невырожденных полимерах невозможно.

Дырки и солитоны являются не единственными квазичастицами в полимерах и твердых телах. Возможно очень большое количество квазичастиц, основные из них приведены в табл. 1.3. В отличие от обычных частиц особенностью квазичастиц является их существование в среде, в которой они зарождаются: в твердых телах, полимерах и т. д. Истинные частицы, например электроны, могут переходить из твердой среды в вакуум или газ путем эмиссии. Эмиссия квазичастиц невозможна.

Таблица 1.3

Основные квазичастицы в конденсированной фазе

Квазичастица	Определение	Природа	Проявления
Дырка	Носитель положительного заряда, равного элементарному заряду в полупроводниках (ГОСТ 22622—77)	Незаполненная валентная связь, которая проявляет себя как положительный заряд, численно равный заряду электрона	В электронном спектре валентной зоны возникает несколько зон, различающихся величиной эффективной массы и энергетическим положением (зоны легких и тяжелых дырок, зона спин-орбитально отщепленных дырок). Образуются при легировании проводников акцепторами
Фуктуон	Устойчивая флуктуация	Вокруг электрона образуется флуктуация концентрации одной из компонент сплава, которая создает для электрона потенциальную яму	В неупорядоченных сплавах и растворах
Экситон (от лат. <i>excito</i> — «возбуждаю»)	Связанное состояние дырки с электроном из зоны проводимости	Квазичастица, представляющая собой электронное возбуждение. Обусловлен кулоновским взаимодействием	Существует в диэлектриках и полупроводниках, мигрирует по кристаллу. не связан с переносом электрического заряда и массы
Экситон Френкеля	Водородоподобный экситон	$a^* < a_0$, где a^* — радиус экситона; a_0 — период решетки	Существует только в молекулярных кристаллах
Экситон Ванье — Мотта	Экситон большего радиуса	$a^* \gg a_0$, можно представить в виде связанного состояния электрона проводимости и дырки, расположенных или в одном узле кристаллической решетки	Существует в полупроводниках за счет высокой диэлектрической проницаемости

Продолжение табл. 1.3

Квазичастица	Определение	Природа	Проявления
Бизекситон (экситонная квазимолекула)	Связанное состояние двух экситонов	Проявляется в оптических спектрах поглощения в виде дискретных полос, сходящихся в коротковолновую сторону по нодороподобному закону	Существует в молекулярных кристаллах и полупроводниках
Поларон	Квазичастица в кристалле, состоящая из электрона и сопровождающего его поля упругой деформации (поляризации) решетки	Двигаясь через кристалл, электрон проводит решеточную деформацию, поэтому можно говорить о наличии облака фононов, сопровождающего электрон. Проявляется в звуковых спектрах	Существует в полупроводниках различной природы за счет высокой диэлектрической проницаемости
Магنون	Соответствует элементарному возбуждению системы взаимодействующих спинов	Магноны-бозоны взаимодействуют друг с другом и с другими квазичастицами	Существование магновов подтверждается экспериментами по рассеянию света и электронов. Существуют в кристаллах с атомами и молекулами, имеющими спин. Образуются в магнитных полимерах
Поларитон	Составная квазичастица, возникающая при резонансном взаимодействии фотонов и элементарных возбуждений среды с характерным законом дисперсии $\omega(k)$	Образуются в результате взаимодействия фотонов с различными возбуждениями среды — оптическими фотонами, экситонами, плазмонами, магнонами и др.	Спектр состоит из энергии электромагнитной волны и энергии собственных колебаний квазичастиц. Образуются во всех телах

Окончание табл. 1.3

Квазичастица	Определение	Природа	Проявления
Плазмон	Квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного газа электронного газа	Играет большую роль в оптических свойствах металлов. Свет с частотой ниже плазменной отражается, так как электроны экранируют электрическое поле электромагнитной волны, свет с частотой выше плазменной частоты поглощается	Энергию плазмона можно оценить как $E_p = \hbar e \sqrt{\frac{n}{m\epsilon_0}}$, где n — плотность валентных электронов; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. В металлах плазменная частота находится в УФ области, делая их блестящими в видимом диапазоне
Куперовская пара	Связанное состояние двух взаимодействующих через фонon электронов	Обладает нулевым спином и зарядом, равным удвоенному заряду электрона	Существует только в сверхпроводниках (предсказана Л. Купером в 1956 г.). По Дж. Литлу, возможна в гетерополимерах
Солитон	Одиночные волны различного происхождения	Спиновые волны и т. д.	Во всех телах, включая полимеры

В твердых телах и полимерах существуют квазичастицы, обусловленные колебанием ядерного полимерного остова или ионами кристаллической решетки. Эти колебания происходят с низкой частотой, близкой к звуковой, поэтому эти квазичастицы называют *фононами*. Благодаря большой константе электрон-фононной связи в полимерах заряд, внедренный в полимерную цепь, всегда самозахватывается и образует квазичастицу, которая называется *поляроном*.

При легировании полимеров наблюдается:

- 1) появление новых полос поглощения в видимой и ИК областях оптического спектра;
- 2) отсутствие вклада в сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который характеризует спиновые частицы (солитоны и биполяроны).

На рис. 1.3 показаны проявления квазичастиц в спектрах как доказательство их реальности. Таким образом, квазичастицы реальны и проявляют себя в эксперименте. Важно подчеркнуть, что в отличие от обычных частиц квазичастицы существуют только в конденсированной среде, в которой они зарождаются. Вне этой среды частиц не существует, например кванты колебаний ионов кристаллической решетки (фононов) существуют только внутри твердого тела, вне его (в воздухе или вакууме) фононов не существует.

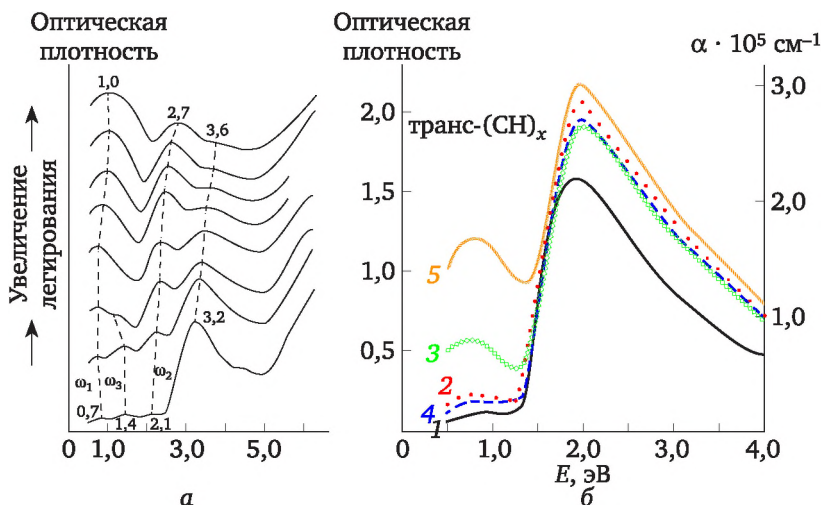


Рис. 1.3. Спектры полипиррола и полиацетилена¹:

a — спектр поглощения полипиррола; *б* — оптические спектры поглощения легированного ПА: 1 — нелегированный образец; 2—5 — образцы, легированные A_3F_2 и $ClSO_3H$

¹ По данным: Агринская Н. В. Молекулярная электроника : учебное пособие. СПб : СПбГПУ, 2004.

С поляронами может быть связано три полосы поглощения в запрещенной зоне $\omega_2 = \omega_1 + \omega_3$. Это видно на рис. 1.3, а. С ростом легирования поляроны превращаются в биполароны, и вместо трех наблюдается две полосы поглощения.

1.12. Особые силы между наночастицами — силы Казимира

В 1948 г. голландский физик Хэндриг Казимир теоретически показал, что вследствие существования флуктуаций электромагнитного поля две параллельные незаряженные проводящие пластины, помещенные в вакуум, будут притягиваться. Казимир обнаружил, что при нулевой температуре по шкале Кельвина возникает особая квантовая сила притяжения, которая прямо пропорциональна площади взаимодействующих плоскостей и обратно пропорциональна четвертой степени расстояния между ними. По мнению теоретиков, эффект Казимира связан с изменением спектра нулевых колебаний в малом объеме пространства квантования и является наглядным проявлением особой природы физического вакуума, в котором постоянно рождаются и исчезают виртуальные частицы, в том числе фотоны электромагнитного поля. Эти частицы производят давление на гладкие параллельные поверхности контактирующих тел. Предполагается, что чем ближе расположены эти поверхности, тем меньше в зазоре между ними рождается виртуальных фотонов. Извне рождение фотонов ничем не ограничено. Получается, что количество фотонов снаружи больше, чем количество фотонов между поверхностями. Из-за этого пластины притягиваются. Исследователи из Падуанского университета смогли провести достаточно точные измерения сил Казимира, действующих на две параллельные металлические пластины¹.

В эксперименте исследовалось изменение частоты колебаний кантилевера при расстояниях между пластинами в диапазоне 0,5—3,0 мкм. Собственная частота крутильных колебаний кантилевера 138 Гц, однако при наличии притяжения или отталкивания между пластинами частота должна изменяться. Положение кантилевера (расстояние от конца оптоволоконка до поверхности бруска) контролировалось с помощью волоконно-оптического интерферометра, что давало возможность определять частоту колебаний. Насколько значительна данная сила? Показано, что две пластины, расстояние между которыми составляет 10 нм, благодаря эффекту Казимира будут создавать давление, сравнимое с атмосферным. Но, увеличив

¹ Брандт Н. Б., Кульбачински В. А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М. : Физматлит, 2005.

расстояние между объектами в 10 раз, получим ослабление силы притяжения в 10000 раз. Казимировское притяжение проявляется лишь в нанометровых масштабах, и при конструировании различных нано- и микромеханических устройств оно весьма нежелательно (из-за эффекта Казимира детали будут «слипаться»).

1.13. Донорно-акцепторные комплексы в молекулярной электронике

В основе молекулярной электроники лежат процессы с переносом заряда от одной молекулы к другой. Эти процессы происходят через образование донорно-акцепторных комплексов или комплексов с переносом заряда. Комплексы такого типа называют также молекулярными комплексами. Донорно-акцепторное взаимодействие можно объяснить взаимодействием молекулярных орбиталей.

Формирование донорно-акцепторной связи между двумя молекулами происходит в результате переноса электрона с наиболее высокой заполненной орбитали донора на наиболее низкую не занятую молекулярную орбиталь акцептора. Если такой переход электрона сопровождается понижением энергии системы, то осуществляется образование донорно-акцепторной связи. Свойства и структура комплексов зависят от природы молекулярных орбиталей донора и акцептора.

Установлено, что кулоновское взаимодействие способствует образованию донорно-акцепторной связи между двумя молекулами.

Взаимодействие донора и акцептора осуществляется за счет электростатических взаимодействий: диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, диполь-индуцированного и т. д. По Р. Малликену, волновая функция основного состояния Ψ донорно-акцепторного комплекса состава DA представляется как сумма состояния с полным переносом заряда и состояния без его переноса:

$$\Psi = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+, A^-), \quad (1.18)$$

где a и b — коэффициенты, характеризующие долю структуры «без связи» и структуры с переносом заряда в основном состоянии комплекса.

Волновая функция ψ_1 характеризует состояние, в котором электрон уже перешел от донора к акцептору (D^+A^-). Перенос заряда в большинстве случаев происходит с ВЗМО донора на НСМО акцептора. Эксперименты показывают, что переход одного из пары внешних электронов донора, занимающих МО ψ_D , на незанятую МО ψ_A происходит при неизменном спине электрона. Второй электрон на ψ_D остается спаренным с электроном, находящимся теперь на ψ_A .

В результате образуется ковалентная связь. Одной из характерных особенностей термодинамики реакций комплексообразования



являются сравнительно малые изменения свободной энергии ΔG , тогда как энтальпия ΔH и энтропия ΔS изменяются значительно. Константа равновесия реакции (1.19) характеризуется свободной энергией образования комплексов:

$$\Delta G_{D-A} = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔG_{D-A} — свободная энергия образования комплекса; ΔH , ΔS — соответствующие изменения энтальпии и энтропии.

ΔS является константой в рядах однотипных реакций при постоянстве энтропийного фактора у близких по строению органических молекул. В этом случае процесс переноса заряда определяется энтальпийным фактором, который может быть выражен через потенциал ионизации (ПИ), сродство к электрону (СЭ) и энергию кулоновского взаимодействия:

$$\Delta H = I_D - A_A + Q,$$

где I_D — ПИ донора, эВ; A_A — СЭ акцептора, эВ; Q — кулоновская энергия.

Если энергия является константой ($Q = \text{const}$) для донора выбранного ряда, имеем

$$\Delta G = I_D - A_A + Q - T \cdot \Delta S.$$

Поскольку в конкретном ряду структурно-подобных доноров ΔS и Q — некоторые константы, то

$$\Delta G = I_D - A_A + \text{const}. \quad (1.20)$$

Используя уравнение (1.18), зная свободную энергию и СЭ в ряду органических молекул, можно оценить ПИ. Другой способ связан с использованием полосы с переносом заряда.

Для волновой функции возбужденного состояния на основе квантового принципа суперпозиции можем записать волновую функцию аналогично (1.18) как сумму состояний с полным переносом заряда и состояния без переноса заряда:

$$\Psi_1 = \Psi(D^+, A^-) + \alpha_1 \Psi(D, A),$$

где $\alpha_1 \ll 1$. В отличие от (1.18) здесь большими буквами обозначено возбужденное состояние.

В спектроскопическом эксперименте четко наблюдается так называемая полоса с переносом заряда, которая обусловлена переходом заряда от донора к акцептору. Если взаимодействие между двумя компонентами волновой функции мало, то энергия перехода от донора к акцептору почти совпадает с энергией перехода $\Psi(D, A) \rightarrow \Psi(D^+, A^-)$, т. е. приближенно равна

$$E(D^+, A^-) - E(D, A) = I(d) - A(A) + Q,$$

где Q — энергия кулоновского взаимодействия. Для ряда комплексов с одним и тем же акцептором можем записать

$$h\nu_i = I_i - c, \quad (1.21)$$

где c — постоянная для данного гомологического ряда молекул. Линейная зависимость (1.21) позволяет находить ПИ по полосе переноса заряда в УФ и видимом спектрах. Недостатками данного метода являются:

- 1) возможность определения ПИ только в тех соединениях, которые образуют донорно-акцепторные комплексы;
- 2) необходимость выделения этих комплексов;
- 3) необходимость подбора соответствующих акцепторов в каждом ряду конкретных молекул, ПИ которых надо определить;
- 4) необходимость идентификации в спектре полос переноса заряда, что затрудняет возможность использования метода для сложных веществ.

1.14. Проблемы квантовой химии

Современная квантовая механика многоэлектронных взаимодействующих систем сталкивается с проблемами, связанными с запутанностью квантовых состояний, перекрыванием электронных волн различных молекулярных орбиталей, которые нарушают принцип ортогональности. Кроме того, возможны нелинейные явления и непотенциальные силы взаимодействия электронов, которые уравнения, подобные уравнению Шрёдингера, не описывают. Согласно математическим основам современной квантовой теории множество электронных состояний рассматривается как N -мерный вектор в многомерном евклидовом (гильбертовом) пространстве, метрика и законы которого подчиняется алгебре Ли, которая при рассмотрении непотенциальных сил и нелинейных взаимодействий не работает. Это означает, что попытки улучшить точность вычислений, основываясь на известных законах, сильно упрощающих сложные явления, не имеют перспективы.

Вместе с тем существуют альтернативные представления, например теория итальянского математика и физика Руджеро Сантили, который предложил заменить алгебру Ли на другой математический аппарат для учета непотенциальных сил и повышения точности квантовохимических расчетов. Для этого Сантили сформулировал новые математики: изоматематику, геноматематику, гиперматематику и изодуальную математику. Изоматематика используется для описания обратимых движений, для которых применима алгебра Ли. Геноматематика используется для описания необратимых задач, гиперматематика — для многозначных задач. И наконец, для воспроизведения антиматерии Сантили предложил изодуальную математику. Главной идеей новых математик является введение вместо обычной, тривиальной единицы I , используемой в настоящее время в математике, физике и химии, обобщенной единицы, которой можно преобразовать гамильтонианы и которая является инверсной по отношению к изотопическому, генотопическому, или гиперструктурному элементу:

$$\begin{aligned}\hat{a}^{\hat{n}} &= \hat{a} \hat{\times} \hat{a} \hat{\times} \dots \hat{\times} \hat{a} = (a^n) \times \hat{I}; \\ \hat{a} \hat{\div} \hat{b} &= (\hat{a} / b) \times \hat{I} = (a / b) \times \hat{I}; \\ \hat{\hat{a}}^2 &= a^2 \times \hat{I}; \quad \hat{\hat{a}}^2 \hat{\times} \hat{\hat{a}}^2 = a \times \hat{I}; \\ |\hat{\hat{a}}| &= |a| \times \hat{I}.\end{aligned}$$

где \hat{a} и \hat{b} означают операторы вычислительной операции умножения, деления и т. д.

Особенностью теории Сантили является возможность описания непотенциальных взаимодействий. Такое воспроизведение лишает гамильтониан физического смысла как воспроизводящего полную энергию и придает ему абстрактную математическую форму.

Так как гамильтониан исключен из описания контактных непотенциальных взаимодействий, то обобщенная единица, видимо, является лучшим из известных решений, не только потому, что она гарантирует инвариантность и способность воспроизведения всех возможных непотенциальных сил непосредственно в системе отчета экспериментатора. Исследования доказали способность обобщенных единиц воспроизводить все возможные непотенциальные силы, включая нелинейные волновые функции. Традиционная квантовая механика является строго линейной, локальной и потенциальной. Обобщение единицы позволяет учесть нелинейность квантовых процессов.

Применение нового математического аппарата привело Сантели к созданию новых механик, в частности адронной механики, которая включает следующие направления:

1) обычная гамильтонова форма квантовой механики, учитывающая дальноедействие частиц, воспроизводящая изолированные и обратимые системы точечных частиц на больших взаимных расстояниях;

2) покрывающая изомеханика, для которой характерны два основных элемента — гамильтониан H и изотопический элемент T . Это двухпараметрическая структура воспроизводит изолированные обратимые системы протяженных частиц с дальнедействующими потенциальными взаимодействиями, воспроизводимыми гамильтонианами и совокупностью контактных непотенциальных взаимодействий, которые возможны в адронах;

3) трехпараметрическая геномеханика, характеризующаяся тремя величинами: гамильтонианом H и двумя дополнительными к гамильтониану операторами P и Q . Эта геномеханика применима для открытых, неконсервативных и необратимых систем протяженных частиц с потенциальными взаимодействиями, воспроизводимыми H и учетом контактно-непотенциальных и необратимых взаимодействий. Оператор P используется для прямого, а оператор Q — для обратного направления времени;

4) многозначная, расширенная гипермеханика (характеризуемая в своей максимально общей форме тремя системами величин: набором гамильтонианов $\{H\}$ и двумя наборами операторов $\{P\}$ и $\{Q\}$). Это гипермеханика применима для моделирования сложных многочастичных, необратимых систем, которые являются открытыми.

Интересный подход к квантовой механике молекул предложил Ф. Г. Унгер¹. По Ф. Г. Унгеру, существующий взгляд на спин-орбитали имеет серьезный физический смысл. Автор отмечает, что вместо рассмотрения заполнения электронами спин-орбиталей рассматривается общая заселенность энергетических уровней. Это искажает квантовохимические расчеты и делает их неадекватными эксперименту.

Кроме того, по мнению автора имеются неточности, связанные с рассмотрением электронного сопряжения. Понятие сопряжения основано на делокализации электрона и противоречит вероятностному смыслу спин-орбитали. Основой для трактовки сопряженных электронных облаков является вырожденная спин-орбиталь, которая не может содержать более чем два электрона с антипараллельными спинами. Делокализация допускает область пространства, превышающую область перекрывания отдельных спин-орбиталей. Так как сопряженные спин-орбитали многоэлектронные, то принцип Паули нарушается. Таким образом, в сопряженных спин-

¹ Унгер Ф. Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию : курс лекций. Томск : ТМЛ-Пресс, 2010; Унгер, Ф. Г. Курс лекций по квантовой механике и квантовой химии : учебно-методический комплекс. Томск : ИДО ТГУ, 2007.

орбиталях существуют одинаковые попарно перекрытые области пространства, в которых количество электронов всегда соответствует принципу Паули. По мнению Унгера, 3D-модели спин-орбиталей рассматривается некорректно. Например, модель спин-орбиталей *s*-типа имеет шарообразную конфигурацию и только один знак. Так как сумма обменных энергий вычисляется через линейные комбинации симметричной и антисимметричной волновых функций, которые являются фактически отражением направления электронных спинов, то принцип Паули является не причиной, а следствием направления спинов электронов.

В квантовой механике главным атрибутом организации связи является перекрывание орбиталей с одинаковым знаком волновой функции, «заряд» всегда имеет отрицательный знак, но спин электрона соответствует знаку волновой функции. Это говорит о невозможности заселения *s*-орбитали двумя электронами (с соблюдением принципа Паули). В орбитали *s*-типа появляются вероятность существования электрона внутри ядра, в других орбиталях в области ядра расположен узел нулевой вероятности локализации электрона. Таким образом, у *s*-орбитали имеется запрет на перезаселение электроном самой спин-орбитали и ядра, а у *p*-, *d*-, *f*-спин-орбиталей имеется запрет на перезаселение электронами различных областей с переходом через ядро.

Заселение спин-орбиталей дает понимание свойств молекулярной системы. Но данное предположение выполняется во всех моделях, начиная от модели Хюккеля, заканчивая моделями Хартри — Фокка. Отмечается, что подход с использованием точечных электрических зарядов ядра на расстояниях, меньших 10^{-14} см, теряет физический смысл. Подобные недостатки приводят к идеям перенормировки в квантовой электродинамике. По Унгеру, обменные магнитные взаимодействия являются специфическими следствиями проявления спиновых эффектов, не связанных непосредственно с электромагнитными силами. Но этими взаимодействиями в химии и теории молекул обычно пренебрегают, преувеличивая роль кулоновских взаимодействий. Унгером предложено уравнение для описания взаимодействия частиц, которое учитывает, что кинетические и потенциальные операторы не коммутируют. Оператор потенциальной энергии в этом случае определяется как

$$\hat{U} = \pm K_0 e^{-KR} \pm K_1 R^{-1} \pm K_2 R^{-2} \pm K_3 R^{-3} \pm K_4 R^{-4} \pm K_5 R^{-5} - K_6 R^{-6}. \quad (1.22)$$

В формуле (1.22) взаимодействия: $\pm K_0 e^{-KR}$ — обменные, $\pm K_1 R^{-1}$ — двух заряженных частиц, $\pm K_2 R^{-2}$ — заряженной и незаряженной частиц, $\pm K_3 R^{-3}$ — частицы с неспаренным спином и частицы без него (резонансные), $\pm K_4 R^{-4}$, $\pm K_5 R^{-5}$ — мультипольные, $-K_6 R^{-6}$ — вандерваальсовы. Таким образом, показатели степени при расстоянии *R* в операторе потенциальной энергии определяют тип взаимодействия частиц.

В гипотезе Унгера предполагаются следующие аксиомы:

1) в динамическом состоянии отсутствует координата, в статическом — импульс;

2) констатируется существование энергий, которые зависят от расстояния и имеют разный знак. Только в этих условиях может существовать область неопределенности, в которой энергии всех сил компенсированы и в которой образуется потенциальная яма. Закон Кулона является только одним из проявлений потенциальных энергий взаимодействия.

Оператор кинетической энергии может быть выражен через потенциальную энергию согласно теореме вириала:

$$\langle T \rangle = \frac{\langle U \rangle}{2},$$

где $\langle T \rangle$ — средняя кинетическая энергия.

Как следует из вышесказанного, в формировании ассоциатов частиц (молекул, коллоидных частиц и пр.) главные вклады вносят следующие члены:

1) $\pm K_0 e^{-KR}$ — оператор обменного взаимодействия радикалов и других парамагнитных молекул (находящихся в дублетном или мультиплетном состоянии), у таких молекул заряд всегда полностью скомпенсирован (насыщен);

2) $\pm K_3 R^{-3}$ — относятся к резонансным взаимодействиям (в общем случае это взаимодействие радикала и диамагнитной молекулы);

3) $\pm K_1 R^{-1}$ и $\pm K_2 R^{-2}$ — относятся к зарядовым кулоновским взаимодействиям.

Показано, что ряд U может быть представлен в следующем виде сходящегося ряда Лорана:

$$\sum_{n=0}^{+\infty} a Q^n = \frac{a}{1-Q},$$

где $a = (m_1 + m_2)C^2$.

Величина a может рассматриваться как нулевой член ряда, описывающий только полную сумму энергии двух компонент, еще не прошедших взаимодействия.

Таким образом, квантово-механические представления подчеркивают особую роль обменных взаимодействий и их разнообразия в молекулярных системах, причем энергия этих взаимодействий существенно превышает кулоновскую энергию.

Литература

1. Брандт, Н. Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. — Москва : Физматлит, 2005.

2. *Бурштейн, К. Я.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии : монография / К. Я. Бурштейн. — Москва : Наука, 1989.

3. *Грибов, Л. А.* квантовая химия : учебник / Л. А. грибов, С. П. Муштаков. — Москва : Гардарики, 1999.

4. *Дороган, И. В.* Теоретические методы расчета возбужденных состояний органических молекул / И. В. Дороган // Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. — 2007. — Т. LI. — № 7. — С. 91—98.

5. *Игнатов, С. К.* Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности : учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / С. К. Игнатов. — Нижний Новгород, 2006.

6. *Кобзев, Г. И.* Применение неэмпирических и полумэмпирических методов в квантово-химических расчетах : учебное пособие / Г. И. Кобзев. — Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004.

7. *Кон, В.* Электронное строение вещества — волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // Успехи физических наук. 2002. — Т. 172. — № 3. — С. 336—338.

8. *Попл Дж. А.* Квантохимические модели. Нобелевская лекция по химии 1998 г. / Дж. А. Попл // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 3. — С. 349—356.

9. *Унгер, Ф. Г.* Курс лекций по квантовой механике и квантовой химии : учебно-методический комплекс / Ф. Г. Унгер ; Томский государственный университет, Институт дистанционного образования. — Томск : ИДО ТГУ, 2007.

10. *Bressi, G.* Measurement of the Casimir force between parallel metallic surfaces / G. Bressi, G. Carugno, R. Onofrio, G. Ruoso // Phys.Rev.Lett. — 2002. — Vol. 88. — № 4. — P. 041804.

11. *Hohenbergand, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenbergand W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — № 9. — P. 864—871.

12. *Runge, E.* Density-functional theory for time-dependent systems / E. Runge, E. K. U. Gross // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — № 3. — P. 997—1004.

13. *Santilli, R. M.* Foundation of theoretical mechanics / R. M. Santilli. — Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1978 (Vol. I), 1982 (Vol. II). URL: <http://www.santilli-foundation.org/docs/Santilli-209.pdf> <http://www.santilli-foundation.org/docs/santilli-69.pdf>

14. *Stewart, J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods III. Extensions of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi / J. J. P. Stewart // J. Comput. Chem. — 1991. — Vol. 12. — № 3. — P. 320—341.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение полного гамильтониана молекулы.
2. Почему в теории МО используют гауссовский базис?
3. В чем заключается приближение Борна — Оппенгеймера?
4. Дайте определение корреляционного взаимодействия.

5. Дайте определение нулевого дифференциального перекрытия.
6. В чем заключаются неэмпирические методы расчета молекул?
7. В чем заключаются полуэмпирические методы расчета молекул?
8. Что такое детерминант Слейтера?
9. Что такое метод функционала плотности?
10. В чем заключается метод Кона — Шема?
11. В чем состоят преимущества метода Кона — Шема?
12. В чем заключается приближение Хартри — Фока?
13. Что такое функционал плотности?
14. Приведите классификацию полуэмпирических методов расчета молекул.
15. В чем заключается метод молекулярной механики и почему он применим к атомам и неприменим к движению электронов?
16. В чем состоит основная идея метода оптимизации геометрии?
17. Почему для описания геометрии молекул применима классическая механика.
18. Почему силы обменного взаимодействия действуют на малых расстояниях?
19. Как образуются комплексы с переносом заряда?
20. Что такое экситоны Ванье?
21. Приведите классификацию квазичастиц.
22. Опишите природу сил Казимира.
22. Почему силы Казимира действуют на малых расстояниях?
23. Как образуются комплексы с переносом заряда?

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

2.1. Основные материалы для нанoeлектроники

Несмотря на огромное число работ в области исследования углерода, он постоянно удивляет исследователей многообразием. В настоящее время известны шесть основных аллотропных модификаций углерода: алмаз, карбин, графит, графены, углеродные нанотрубки, а также фуллерены и их производные.

Если графит и алмаз были известны человечеству на протяжении тысячелетий, то новые формы углерода были обнаружены не так давно. Так, карбин был открыт в 1960 г. А. М. Сладковым. В карбине существует линейное расположение углеродных атомов в виде вытянутых цепочек. Карбин имеет две модификации: с кумулированными связями $=C=C=C=$ и полииновыми связями.

В 1990—2004 гг. были открыты новые модификации углерода с уникальными свойствами, в том числе фуллерены, графен, углеродные нанотрубки и другие объекты. В табл. 2.1 приведены сравнительные физико-химические свойства углеродных материалов.

Таблица 2.1

Физико-химические свойства углеродных материалов

Материал	Плотность при 20 °С, г/см ³	Электропроводность	Состояние при нормальных условиях	Тип гибридизации углерода
Алмаз	2,3—3,5	Диэлектрик	Кристалл	sp^3
Графит	2,265	Проводник	Кристалл	sp^2
Графен	2,2	Полупроводник	Полимер с двумерной структурой	sp^2
Графеновые наноленты	1,2—2	Полупроводник	Полимер с двумерной структурой	sp^2
Фуллерен	1,6	Полупроводник	Трехмерная шарообразная структура	sp^2
Карбин	1,9—3,3	Полупроводник	Полимер с линейной структурой	sp

Окончание табл. 2.1

Материал	Плотность при 20 °С, г/см ³	Электропроводность	Состояние при нормальных условиях	Тип гибридизации углерода
Технический углерод	1,76—1,9	Проводник	Набор структур различной формы	$sp^3 + sp^2 + sp$
Углеродное волокно	1,6—2,0	Проводник	Кристаллит	sp^3
Углеродные нанотрубки	1,33—1,9	Проводник	Кристалл с цилиндрической структурой	sp^2

Перейдем к описанию основных типов материалов для органической наноэлектроники.

2.2. Квантовые точки и гетероструктуры

В 1981 г. А. И. Екимовым были открыты квантовые точки в стеклянной матрице. А в 1985 г. Л. Е. Брусом квантовые точки открыты в коллоидных растворах. Сам термин «квантовая точка» (КТ) был предложен в 1989 г. М. Ридом.

Квантовая точка (рис. 2.1, 2.2) — это максимально изолированный нанообъект (кристалл), в котором движение электрона (захват и удержание электрона) ограничивается в малом пространстве. Размер КТ (от 1 до 10 нм) определяется существенным возникновением квантовых эффектов в ней. Часто КТ рассматривают как искусственный атом, лишенный ядра. Спектр излучения квантовой точки квазидискретный.

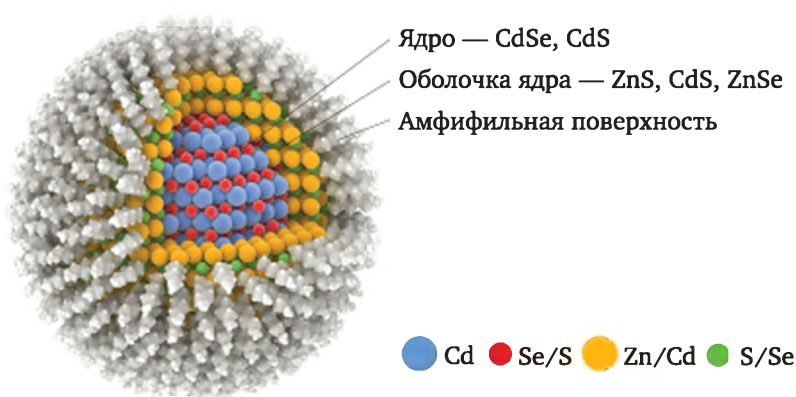


Рис. 2.1. Коллоидная квантовая точка¹

¹ Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М. : Физматлит, 2007.

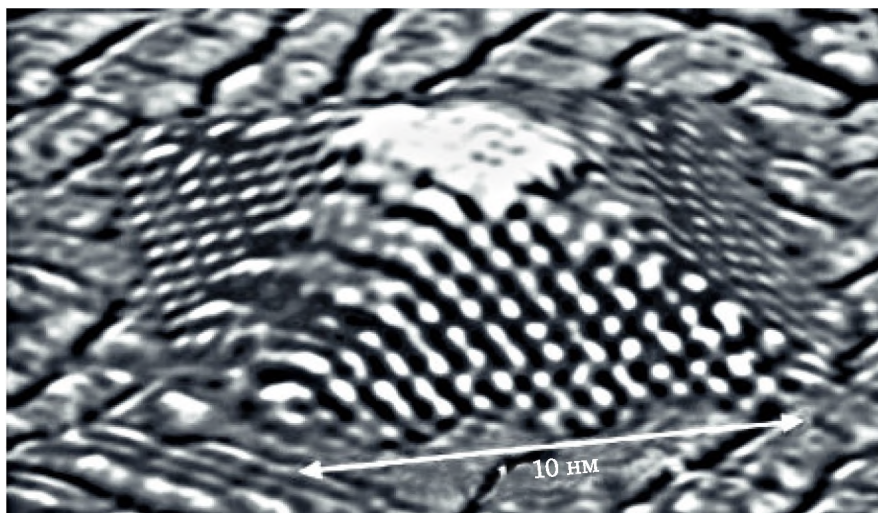


Рис. 2.2. Объемное изображение КТ¹

КТ представляют собой nanoостровки, состоящие из полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны в матрице и полупроводника с большей шириной запрещенной зоны. Это различие в ширине запрещенных зон способствует локализации электронов в пределах границы квантовой точки. Квантовые точки могут быть различных форм, которые зависят от технологических условий их получения: в форме пирамид, сфер, сплюснутых капель и т. д. Существуют следующие методы создания квантовых точек:

- 1) синтез в коллоидных растворах;
- 2) молекулярно-лучевая эпитаксия — метод выращивания кристаллов на поверхности подложки в высоковакуумной установке;
- 3) газофазная эпитаксия. Данный метод используют для доращивания на кристаллических подложках путем осаждения требуемого вещества из газовой фазы в результате химической реакции.

Гетероструктурой называется многослойная структура из различных по электронным характеристикам материалов с числом слоев два и более, которая располагается на твердой подложке. В зависимости от природы и структурно-химических особенностей материалы гетероструктур отличаются шириной запрещенной зоны, концентрацией носителей заряда и другими свойствами. Поэтому, комбинируя гетероструктуры, можно целенаправленно получать

¹ Смирнов Е. В. Квантовые объекты нанотехнологий: свойства, применения, перспективы // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. Т. 18. № 6. С. 32—47; Bakhtizin R. Z., Q.-K.Xue, Y. Hasegawa and T. Sakurai. Atomic Structures of 2D strained epitaxial InAs layers on the GaAs(001) surface: in situ observation of quantum dots growth // Journal of Experimental and Theoretical Physics. (JETP). 2000. V. 118. № 11(5). P. 145—164.

наноприборы с различными заданными свойствами, например полевые транзисторы, светоизлучающие диоды и т. д. В состав гетероструктур входят соединения, образованные элементами 2—4 групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, например соединения типа A^2B^5 , A^2B^2 , A^3B^2 и т. д. (здесь буквами А и В обозначены химические элементы, верхние индексы означают их валентности). Гетероструктуры составляют основу современной компьютерной наноэлектроники, светодиодов, лазерных излучателей и т. д. Так, для полупроводниковых лазеров широко используются двойные и тройные гетероструктуры на основе GaAs (арсенида галлия), композиции алюминия и арсенида галлия (AlGaAs). Для светодиодов, которые вытесняют лампы накаливания, перспективны гетероструктуры типа A^3B^5 .

Для создания гетероструктур используются различные технологии, например нанолитография, осаждение из паров в газовой фазе (CVD — *chemical vapor deposition*), молекулярно-лучевая эпитаксия и другие методы. Эпитаксией называется выращивание кристаллов материала на другом по природе кристаллическом материале при условии отсутствия химического взаимодействия между ними. Способ твердофазной эпитаксии при создании гетероструктур является самым сложным. Молекулярно-лучевая эпитаксия проводится в условиях глубокого вакуума и широко применяется на практике при создании упорядоченных гетероструктур.

Экспериментальным путем установлено, что наилучшие гетероструктуры образуются при близости структурно-химических параметров кристаллической решетки. Сильное различие решеток ведет к появлению нежелательных для наноэлектроники дефектов. Наиболее хорошо изучены двойные гетероструктуры. Важным направлением в технологии наноструктур является использование комбинированных неорганических и углеродных материалов, например четырехслойная гетероструктура из слоев графена, нитрида бора (BN), сульфида молибдена (MoS_2) и селенида ванадия (VSe_2) перспективна для наноэлектронных переключателей.

Следует отметить, что приоритет в области технологии и физики гетероструктур принадлежит отечественным исследователям. В 2000 г. Нобелевская премия за развитие полупроводниковых гетероструктур для наноэлектроники была присуждена академику РАН Жоресу Алфорову.

2.3. Графены

Начиная с 2010 г. в Европе, США и других странах на исследования и внедрение графеновой электроники выделяются значительные средства. Так, еще в 2013 г. Финская компания Nokia получила

на развитие графеновой электроники около 1,35 млрд долл. на проект, который продолжается в течении 10 лет¹. В 2017 г. Еврокомиссия выделила 1 млрд евро на проект Graphene Flagship². В течении последних лет объемы финансирования постоянно увеличиваются. Такие значительные инвестиции связаны с уникальностью и перспективами практических приложений графена.

По-видимому, нанотрубки и графеновые структуры впервые были получены еще в 1952 г. советскими химиками Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем разложением оксида углерода на раскаленном железе³. К сожалению, экспериментальных средств, доказывающих уникальность структуры, в то время не существовало. Графен как уникальный наноматериал впервые удалось исследовать в 2004 г. физикам из Манчестерского университета (Великобритания) под руководством выпускников МФТИ Андре Гейма и Константина Новоселова. В 2009 г. за это открытие им была присуждена Нобелевская премия по физике.

Графен представляет собой планарный одноатомный слой углеродных бензольных колец. Благодаря своим уникальным характеристикам, атомарной толщине и высокой подвижности зарядов этот материал наиболее подходит для создания светодиодов, микросхем и молекулярных полевых транзисторов. Кроме того, уникальная электропроводность сочетается в графене с прочностью и гибкостью, поэтому он перспективен для изготовления гибких электронных устройств и мониторов. Необычное электронное свойство графена состоит в том, что сверхбыстрое движение носителей заряда обеспечивает их баллистический транспорт на субмикронные расстояния. До последнего времени основным способом его получения являлось послойное отщепление углеродных листов от графита, но данный метод слишком дорог и малоэффективен. В настоящее время осуществляется поиск новых технологий получения графенов. Разработаны более эффективные химические и электрохимические методы.

Как уже отмечалось, однослойный графен и его двойной слой являются бесщелевыми полупроводниками, в которых зона проводимости касается валентной зоны в точке Дирака (рис. 2.3, б). В результате эффективная масса носителей заряда близка к нулю, а подвижность электронов в графене по данным эксперимента составляет примерно 200 000—250 000 см²/(В·с) при 300 К, что существенно выше, чем в кремниевых транзисторах (1500 см²/(В·с)).

¹ URL: <https://www.cnet.com/news/nokia-begins-work-on-graphene-worlds-strongest-material> (дата обращения 12.05.2020).

² URL: <https://www.forbes.ru/tehnologii/349739-bitva-za-grafen-mirovoe-sostoyazanie-za-liderstvo-v-tehnologiyah-budushchego> (дата обращения 12.05.2020).

³ Радушкевич Л. В., Лукьянович В. М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода // Журнал физической химии. 1952. Т. 26. С. 88.

Это позволит разрабатывать сверхбыстрые приборы на графеновых транзисторах с тактовой частотой до 100 ГГц.

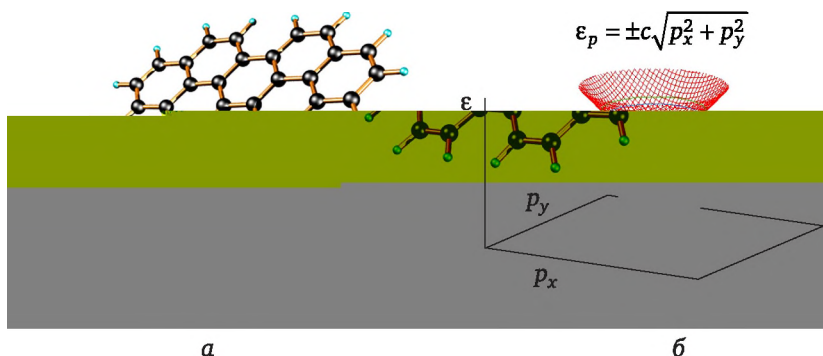


Рис. 2.3. Фрагмент графена (а) и дисперсия электронов в графене (б)¹

В графене спектр электронных состояний изменяется с увеличением числа слоев в графене до трех и более, так как возникает несколько типов носителей заряда, этим объясняется аномально высокая подвижность зарядов. Слоистые графены с количеством слоев 2—9 являются модификациями, различающимися типами 2D-кристаллов. Установлено, что электронная структура графена изменяется с ростом количества слоев, приближаясь к свойствам графита уже при 10 слоях. Эксперимент показывает, что более многослойные структуры обладают свойствами тонких пленок графита.

Известно, что кристаллической структура графена состоит из двух эквивалентных подрешеток, причем на одну элементарную ячейку приходится два атома углерода из разных подрешеток. Это приводит к образованию в графене двух энергетических зон и возникновению особых точек, в которых соприкасаются валентная зона и зона проводимости (рис. 2.3). Поэтому квазичастицы в графене имеют линейный закон зависимости энергии от волнового вектора \vec{k} . Другой эффект связан с наличием так называемой хиральной симметрии (аналогичной левой и правой оптической изомерии в молекулах). Хиральная природа электронных состояний в однослойном и двухслойном графене играет важную роль в туннельном прохождении электрона через потенциальный барьер.

Амплитуда волновой функции электрона (сплошная линия на рис. 2.4) остается постоянной в графене и экспоненциально убывает при обычном туннелировании. Когда высота барьера потенциальной энергии меньше, чем ширина запрещенной зоны между зоной проводимости и валентной зоной, вероятность туннельного

¹ Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure. URL: <https://www.pqi.org/news/massive-dirac-fermions-and-hofstadter-butterfly-van-der-waals-heterostructure> (дата обращения 20.04.2020).

перехода экспоненциально падает с увеличением высоты и ширины барьера (рис. 2.4, б). В случае графена наблюдается парадоксальная ситуация. Вероятность преодоления барьера для перпендикулярно падающих электронов всегда равна единице независимо от его высоты и ширины (рис. 2.4, а). В квантовой электродинамике это явление известно как *парадокс Клейна*. Изменяя потенциальный барьер в двухслойном графене наложением внешнего поля, возможно проектировать наноустройства, такие как диоды, переключатели, полевые и туннельные транзисторы.

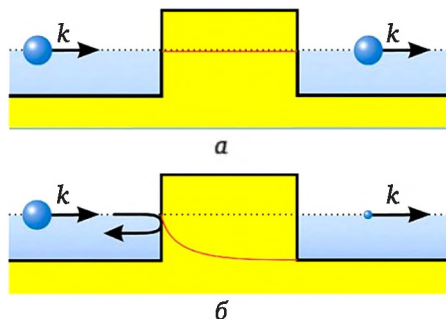



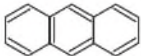
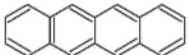
Рис. 2.4. Туннелирование в графене (а) и в обычном полупроводнике (б)

2.4. Полициклические органические полупроводники

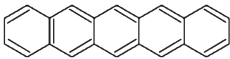
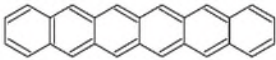
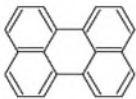
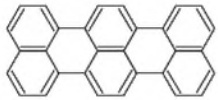
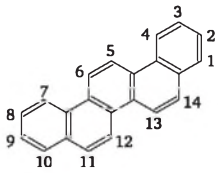
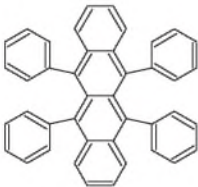
Полициклические углеводороды содержат в своей структуре ряд ароматических конденсированных колец (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Полициклические углеводороды и их свойства

Молекула	ПИ, эВ	СЭ, эВ	ΔE , эВ	Подвиж- ность заряда, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	λ_{max} , нм	Цвет
Нафталин 	8,12	0,15	3,97	В кристалле: 0,1—4,3*	275	Бесц- ветный
Антрацен 	7,40	0,56	3,36	В кристалле: 0,04—15,3**	370	Бесц- ветный
Тетрацен 	7,00	0,88	2,70	0,15—18	460	Желтый

Окончание табл. 2.2

Молекула	ПИ, эВ	СЭ, эВ	ΔE , эВ	Подвиж- ность заряда, см ² /(В·с)	λ_{max} , нм	Цвет
Пентацен 	6,73	1,2	2,15	0,146	580	Синий
Гексацен 	—	—	1,79	—	693	Голубой
Перилен 	6,80	1,03	2,88	В пленке 0,33—2,0; в кристаллах 0,12—0,6***	432	Желтый
Терилен 	—	—	2,40	—	518	Пурпур- ный
Пицен 	7,80	0,49	1,50	1,4—20	450	Желтый
Рубрен (тетрафенилтетрацен) 	4,94	2,34		18—40	—	—

* Shuai Zh., Wang L., Song Ch. Theory of charge transport in carbon electronic materials. Springer Science & Busines Media, 2012; **Munn R. W. Charge-carrier drift mobility analysis for naphthalene // J. Chern. Phys. 1 Mar. 1980. Vol. 72(5). P. 3428—3430; *** Silbey R. et al. Exchange effects on the electron and hole mobility in crystalline anthracene and naphthalene // The Journal of Chemical Physics. 15 January 1965. Vol. 42. № 2. P. 733—737.

В последнее время в молекулярной электронике созданы полевые органические транзисторы на основе молекул полициклических

углеводородов. Полициклические углеводороды находят важное применение в молекулярной электронике. Например, в Ливерпульском университете под руководством Мэтса Перссона (Mats Persson) созданы образцы пентаценовых транзисторов, включающих золото и пентацен. Перспективны устройства гибридного типа, в основе которых имеется связь между отдельным атомом Au и органической молекулой пентацена. Китайский ученый Вэй Линь Лэун (Wei Lin Leong) разработал пентаценовую гибридную органическую оперативную память. В качестве полупроводника применены наночастицы пентацена и золотые наночастицы. На легированную кремниевую подложку с проводимостью *n*-типа наносят тонкий слой толщиной 4,5 нм диоксида кремния, сверху которого наносятся слой пентацена и наночастицы золота. При этом наночастицы пентацена в тонких слоях (3—5 нм) проявляют свойства ячеек памяти, работающих по принципу сохранения электрического заряда.

В 2007—2008 гг. немецким физиком Вольфгангом Кальбом (Wolfgang Kalb) был открыт эффект самозаживления дефектов пентацена в вакууме при комнатной температуре 25 °С.

Расчет энергий высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей органического полупроводника необходимо учитывать при разработке молекулярных устройств. Известны эффективные экспериментальные и расчетные методы оценки энергии молекулярных орбиталей, например согласно теореме Купманса¹ первые вертикальные потенциалы ионизации соответствуют энергии ВЗМО, а сродство к электрону связано с энергией НСМО, взятых с обратными знаками. Разность ПИ и СЭ является аналогом зоны проводимости вещества в газовой фазе.

В табл. 2.2 приведена подвижность зарядов в полициклических углеводородах. Высокоупорядоченные органические полупроводники, такие как представители *acene*-серии, включающей антрацен и пентацен, имеют подвижность зарядов при комнатной температуре 0,1—1,0 см²/(В·с). При температурах до 250 К зонный транспорт становится главным механизмом переноса носителей в монокристаллах пентацена. В них имеется высокая подвижность заряда от 4 до 1000 см²/(В·с).

Расчеты показывают, что энергия колебаний жестких молекул полициклических углеводородов при низких температурах существенно ниже, чем энергия межмолекулярных связей, поэтому вклад фононного рассеяния электронов проводимости очень мал. С повышением температуры фононное рассеяние электронов возрастает,

¹ Мосин М. А. Расчет зонной структуры углеродных нанолент // Политехнический молодежный журнал. 2017. Т. 13. № 8. URL: <http://ptsj.ru/articles/139/139.pdf> (дата обращения 20.04.2020).

и проводимость подчиняется прыжковому механизму транспорта носителей заряда.

Все полициклические углеводороды по своему уникальны. Так пицен — изомер пентацена, содержащий пять конденсированных углеродных колец, также обладает уникальными свойствами. Преимуществами углеводорода пицена (см. табл. 2.2), являются его химическая стабильность и доступность. Пицен имеет высокую температуру плавления — около 360 °С. В 2010 г. японские исследователи под руководством Райоджи Мицухаши (Ryoji Mitsuhashi) обнаружили электропроводящие свойства допированного пицена ($C_{22}H_{14}$), в частности в нем обнаружили сверхпроводимость при допировании щелочными металлами. Установлено, что в обычных условиях пицен полупроводник, но при низких температурах становится сверхпроводником 2-го рода, если допируется атомами калия в количестве от 2,6 до 3,3 атомов на одну молекулу пицена. Критическая температура перехода для $K_{3,3}$ -пицена в сверхпроводящее состояние равна 18 К. При допировании другим количеством атомов калия, натрием или рубидием пицен становится парамагнитным металлом. При допировании пицена металлическим цезием при температуре 150 К он становится сначала металлом, а затем при увеличении Cs диэлектриком. Это позволяет получать на основе этого углеводорода высокотемпературные полевые транзисторы с высокой подвижностью зарядов.

В данном параграфе рассмотрены только отдельные представители классов полициклических углеводородов. Из изложенного материала ясно, что физика и химия молекул соединений этого класса представляют практически важную и малоизученную область знаний.

2.5. Углеродные наноленты

Так как отсутствие щели в зонной структуре графена затрудняет создание приборов на его основе, то большой интерес вызывают графеновые ленты, которые из-за ограниченности в пространстве имеют расщепленный квантованный энергетический спектр электронов, что приводит к образованию энергетической щели.

Углеродные наноленты получают разрезанием слоя графена на полосы — наноструктуры шириной от 10 до 100 нм. Графеновые наноленты были впервые представлены японским физиком Мицукатой Футжитой как теоретическая модель для изучения свойств и структуры графена в 1996 г. Существуют различные их структурные модификации: симметричные структуры нанолент (простые наноленты), обладающие неустойчивостью, и их устойчивые асимметричные структуры — с зигзагообразными модифицированными краями ленты. В свою очередь, асимметричные структуры на-

нолент могут быть разделены на ахиральные или хиральные¹ [3]. Существует два типа нанолент с ахиральной структурой: «кресло» (*armchair*) и «зигзаг» (*zigzag*) (рис. 2.5).

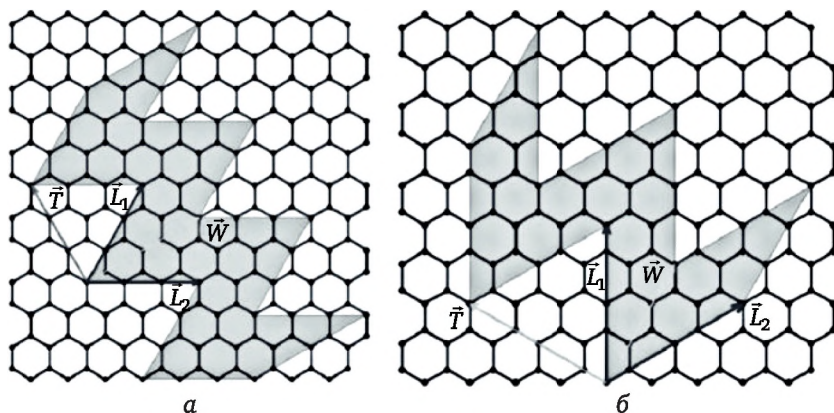


Рис. 2.5. Структуры нанолент с периодическими краями типа «зигзаг» (а) и с периодическими краями типа «кресло» (б)²:

\vec{L}_1 и \vec{L}_2 — векторы, определяющие положение вектора трансляции;
 \vec{T} — векторы трансляции и решетки соответственно; \vec{W} — вектор ширины, модуль которого определяет «ширину» наноленты

2.6. Супрамолекулярные системы в нанoeлектронике

Большое внимание отводится разработкам и совершенствованию методов получения и применения супрамолекулярных систем в качестве материалов для нанoeлектроники и нанотехнологий. В 1960-е гг. появилось новое направление «Супрамолекулярная химия», цель которого заключалась в создании структур, способных к самопроизвольной сборке за счет различных межмолекулярных взаимодействий (водородной связи, координационной связи, электростатического взаимодействия, гидрофобного эффекта, π -стекинга, Т-стекинга и др.).

Супрамолекулярные системы — это структуры, состоящие из нескольких молекул и функционирующие как единое целое за счет нековалентных связей.

Супрамолекулярные системы можно разделить на два класса (рис. 2.6)³:

¹ Мосин, М. А. Расчет зонной структуры углеродных нанолент / М. А. Мосин // Политехнический молодежный журнал. 2017. Т. 13. № 8. С. 9.

² Там же.

³ Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий. М. : Физматлит, 2008.

1) супермолекулы — молекулярные агрегаты, возникающие за счет межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов;

2) супрамолекулярные ансамбли — полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл).



Рис. 2.6. Супрамолекулярные системы

Супрамолекулярные ансамбли часто образуют организованную (мезоморфную) фазу в форме пленки, мицелл, везикул, жидкого или же твердого кристалла (одномерного, двумерного или трехмерного).

Пленка Ленгмюра — Блоджетт — мономолекулярные монослои параллельно уложенных молекул. Формируются пленки на поверхности раздела несмешивающихся фаз различной природы. Например, обычно используют дистиллированную воду, pH которой регулируют добавлением кислот или щелочей. Затем на поверхность воды выливают раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) в соответствующем растворителе. Растворитель должен плохо смешиваться с водой и растворять ПАВ. Испарение растворителя должно осуществляться с заданными технологией и скоростью. Монослои, которые образуются на водной поверхности, получили

название монослоев Ленгмюра, а структуры на твердых подложках — слоев Ленгмюра — Блоджетт. Такие пленки используются в микроэлектронике в качестве сверхтонких подзатворных изолирующих слоев в полевых транзисторах и других устройствах. Они могут использоваться для памяти ЭВМ с высокой плотностью записи информации.

Супрамолекулярные пленки — твердые кристаллические структуры. Их формирование происходит под действием координационных связей или же эффектов π -сопряжения. Первые супраполимеры получены французскими учеными под руководством Ж. М. Лена на базе производных диаминопиридина и урацила, образующих супрамолекулярные структуры за счет водородных связей

2.7. Углеродные нанотрубки, получение и применение

Углеродные нанотрубки (нановолокна) представляют собой сверхтонкие мономолекулярные углеродные структуры диаметром менее 0,1 мкм и длиной от 1 мкм до нескольких метров (рис. 2.7).

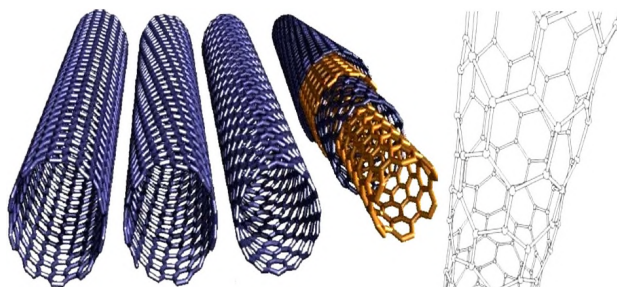


Рис. 2.7. Нанотрубки¹

Нанотрубки отличаются от углеродных волокон меньшей толщиной, но тем не менее большими модулем упругости и пределом прочности на разрыв (до 100 ГПа). На основе нанотрубок можно получить супрамолекулу путем внедрения во внутреннюю цилиндрическую полость нанотрубки различных элементов, включая тяжелые металлы. Такие нанотрубки открывают перспективу разработки технологий хранения элементов, например металлов и других веществ. В полости нанотрубки вещества находятся в конденсированном состоянии и имеют надежную оболочку.

Еще один тип супрамолекулы из нанотрубок — так называемая структура «русская матрешка» — в них трубки меньшего размера вложены в более крупные (рис. 2.8). В большинстве случаев мини-

¹ Нанотехнология в медицине. URL: <https://en.ppt-online.org/9832> (дата обращения 20.04.2020).

мальный диаметр трубки близок к 0,4 нм, однако объекты такого диаметра наименее стабильны. Самой стабильной однослойной структурой является нанотрубка, когда ее диаметр равен 1,36 нм.

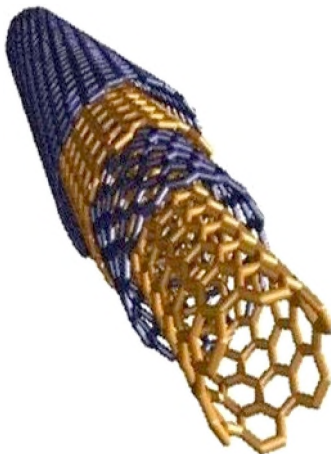


Рис. 2.8. Структура нанотрубок «русская матрешка»¹

На основе нанотрубок возможно создавать новые сверхпрочные композиционные конструкционные материалы, так как нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами. Кроме того, однослойные нанотрубки имеют высокую эластичность (до 20 %), т. е. обратимую способность принимать исходное состояние после снятия внешней силы.

Как уже отмечалось, нанотрубки впервые были получены в 1952 г. советскими химиками Л. В. Радужкевичем и В. М. Лукьяновичем, но четкое доказательство структуры нанотрубок было осуществлено японским исследователем Сумио Ииджимой при изучении катодного осадка, полученного распылением графита в вольтовой дуге. Одним из важных свойств нанотрубок является хиральность. Хиральность — стереохимическое свойство, задающееся с помощью хиральных индексов n и m . Эти индексы показывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Классифицируют нанотрубки по способу сворачивания (рис. 2.9) их графеновой плоскости (по хиральным индексам):

- 1) прямые (ахиральные) нанотрубки;
- 3) «кресло», или «зубчатые» ($n = m$);
- 4) зигзагообразные ($m = 0$ или $n = 0$);
- 5) спиральные (хиральные) нанотрубки.

¹ Нанотехнология в медицине. URL: <https://en.ppt-online.org/9832> (дата обращения 20.04.2020).

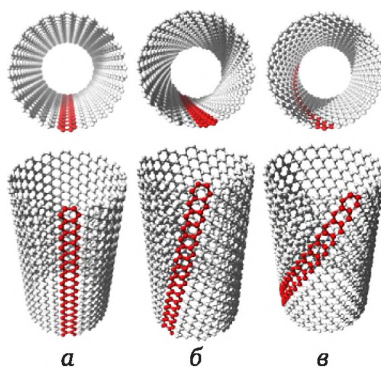


Рис. 2.9. Нанотрубки с различной хиральностью¹:
а — прямая (ахиральная); б — «кресло»; в — «зигзаг»

Индексы хиральности однослойной нанотрубки связаны с ее диаметром D :

$$D = m^2 + n^2 - mn \cdot 3d_0/P,$$

где $d_0 = 0,142$ нм — расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита; P — параметр графа гексагональной сетки графена. Разработаны новые способы получения нанотрубок высокотемпературным пиролизом углеродсодержащих газов (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , пары C_6H_6 и др.) на каталитически активных поверхностях металлов (Fe , Co , Ni и др.) при температурах $300\text{—}1500$ °С. На стадии промышленной реализации находятся разработки производства волокон из нанотрубок на основе углеводородного сырья.

Основной проблемой технологии нанотрубок являются сложности в изготовлении материала со строго определенными физическими и физико-химическими свойствами. В последние годы появились новые технологии синтеза нанотрубок.

Исследователи под руководством Чулхи Кима (Chulhee Kim) из Университета Инха Южной Кореи разработали способ получения органических нанотрубок из дендронов и циклодекстринов. Группой исследователей из Политехнического института Ренсселера США (Rensselaer Polytechnic Institute) и Университета Цинхуа (КНР) разработан высокоэффективный и дешевый способ получения сверхдлинных нанотрубок с длиной до нескольких десятков сантиметров².

Сырьем для получения нанотрубок являются дешевые углеводороды, которые производят нефтехимические предприятия, напри-

¹ Бенда А. Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Ч. 1. Введение в материалы нанотехнологий. Углеродные наноструктуры : учеб. пособие. М. : МГУП имени Ивана Федорова, 2013.

² Там же (патент US 7615204 В2).

мер н-гексан. Основным процессом получения нанотрубок является каталитический пиролиз (рис. 2.10). Особенностью процесса является создание условий для переплетенных протяженных линейных структур.

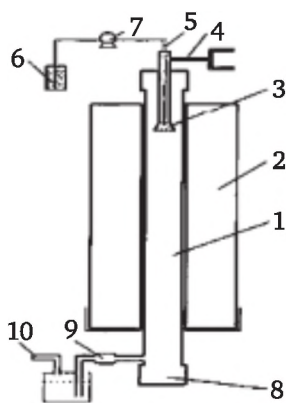


Рис. 2.10. Аппаратура производства нанотрубок методом каталитического пиролиза (пояснения в тексте)

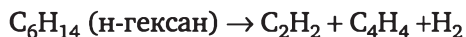
В основе установки химический реактор 1 в виде керамической трубы, 2 — вертикальная электронная печь, создающая температуру разогрева до 1200 °С. В верхней части реактора имеется испаритель 3, который испаряет в среде инертного газа растворитель н-гексан вместе с реагентами. Испаритель содержит первое входное отверстие 4 для инертного газа и второе отверстие для раствора источника нанотрубок 5. В качестве раствора используется смесь н-гексана, ферроцена и тиюфена. Смесь раствора закачивается из емкости для хранения 6 жидкостным микронасосом 7 внутрь испарителя 3. Нагретый от 150 до 200 °С газ подается внутрь реактора. Углеродные нанотрубки собираются в коллектор, а газ через фильтр 9 поступает в выходное отверстие 10 и подается на рециркуляцию. Выход высококачественных нанотрубок достигает 90 %.

Предполагается, что при температуре 470 °С ферроцен распадается на атомы железа и цикlopentadiенила. А гексан под действием высокой температуры около железа распадается на смесь непредельных углеводородов — ацетилена и этилена, которые конденсируются в бензольные кольца по следующей схеме:

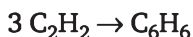
1) распад ферроцена:



2) термokatалитический пиролиз н-гексана:



3) каталитическая конденсация этилена (катализатор Fe):



4) образование и сшивка бензольных колец с формированием нанотрубок:



Нанотрубки, полученные в этом процессе, являются смесью полупроводников и проводников электрического тока.

Исследователи компании «Хонда» (Honda) разработали технологию получения углеродных нанотрубок с заданными характеристиками, которые обладают свойствами металлов или полупроводников. В основе способа — каталитический пиролиз метана в присутствии ферроцена при температуре 1000—1100 °С. Нанотрубки образуются под действием частиц железа, например ферроцена, выступающих в роли катализатора процесса.

Модуль упругости вдоль продольной оси трубки достигает 70×10^5 МПа, что в тридцать раз превышает прочность углеродной стали. В университете Райса США (Rice University) создали тканевые структуры из углеродных нанотрубок длиной до 200 м и толщиной 60 мкм. Модуль Юнга в переплетенных структурах возрастает до 150 ГПа при сохранении высокой эластичности. Длинные нанотрубки перспективны в качестве полупроводников. Уникальным свойством нанотрубок является высокая подвижность заряда. Расчеты электронной зонной структуры показывают, что электропроводимость системы нанотрубок в зависимости от особенностей их свертки может быть как металлической, так и полупроводниковой. Стенки органических нанотрубок могут быть модифицированы для использования в качестве различных сенсорных устройств.

2.8. Фуллерены и супрамолекулярные структуры на основе фуллеренов

В 1973 г. в статье Д. А. Бочвара и Е. Г. Гальперина¹ были предсказаны структурные формы фуллереновой модификации углерода на основе квантово-химических расчетов. В 1985 г. фуллерен был получен Р. Керлом, Г. Крото и Р. Смолли (Нобелевская премия по химии за 1996 г.). В конце 1980-х — начале 1990-х гг. было синтезировано и обнаружено в природе множество различных фуллеренов, от C_{20} до C_{580} и выше. Так, они были найдены в космосе, метеори-

¹ Бочвар Д. А., Гальперин Е. О гипотетических системах: карбодекаэдре и карбо-с-икосаэдре // Доклады Академии наук СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 610—612.

тах и горных породах, например в шунгитах. Основная особенность фуллеренов — их замкнутая шарообразная структура в виде сфер, состоящих из бензольных колец или пятиугольников (рис. 2.11).

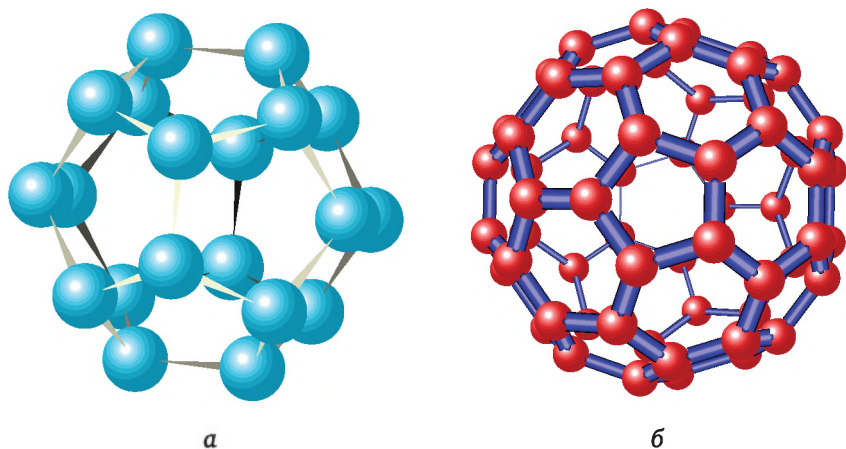


Рис. 2.11. Молекулы C_{60} (а) — усеченный икосаэдр, C_{20} (б) — углеродный додекаэдр

Фуллерены (табл. 2.3) мало реакционноспособны, могут вступать только в реакции присоединения. В первую очередь в них участвуют связи между 5- и 6-членными кольцами.

Таблица 2.3

Способы получения фуллеренов

Характеристика способа получения	Получаемые объекты
Фуллереновая дуга. Синтез в плазме дугового разряда между графитовыми электродами	Фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки
Газофазный метод. Температура 4000 °С и выше	Фуллерены C_{60} и углеродные нанотрубки

Существуют различные структуры и ассоциаты фуллеренов. Рассмотрим их более подробно.

Эндоэдральные фуллерены (эндофуллерены) (рис. 2.12) — фуллерены, содержащие внутри атомы, группы атомов или малые молекулы.

В молекуле фуллерена C_{60} диаметр атомного остова составляет 0,7 нм. Фуллерены могут образовывать супрамолекулярные структуры внутри объема фуллерена — сферы диаметром 0,44 нм — можно помещать некоторые атомы и простейшие молекулы, например молекулы азота, атомы металлов (La, Gd, Be, Sc, Ca, Sc и др.), а также атомы инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Такие молекулы называют эндоэдральными фуллеренами и их обозначают структурной

формулой $M_m@C_n$, где M — атом или молекула внедрения; m — количество атомов (или молекул) внедрения; n — количество атомов углерода в молекуле фуллера. Получают эндоэдральные фуллерены двумя способами: путем испарения графита в инертном газе, предварительно пропитанного солями металлов, или же бомбардировкой фуллеренов атомами небольших размеров. Впервые способ получения металлофуллеренов был предложен в 1991 г. Первое квантовохимическое исследование модели фуллера $La@C_{60}$ с помещенным в центр полости фуллера атома лантана, проведенное в 1988 г., показало значительное повышение сродства к электрону относительно молекулы C_{60} .

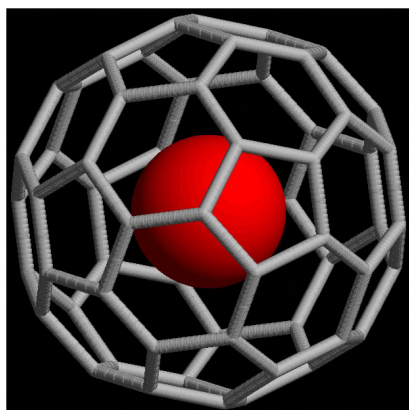


Рис. 2.12. Модель эндоэдрального фуллера с центральным расположением внедренного во внутреннюю полость атома¹

Физико-химические особенности строения и свойств эндоэдральных фуллеренов²:

- внедренный атом передает свои валентные электроны на углеродную оболочку;
- они являются хорошими акцепторами и донорами электронов по сравнению с фуллереном C_{60} ;
- обладают постоянным магнитным моментом.

Гиперфуллерены (рис. 2.13) — структуры, состоящие из вложенных одна в другую полостей фуллера с разными радиусами (меньшего размера фуллерен помещается в большую оболочку фуллера). Соответствуют общей формуле $C_{60 \cdot n}$. Это означает, что наименьшая оболочка фуллера составляет C_{60} , последующие — C_{240} , C_{540} , C_{920} и т. д.

¹ Бенда А. Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Часть 1. Введение в материалы нанотехнологий. Углеродные наноструктуры : учеб. пособие. М. : МГУП имени Ивана Федорова, 2013.

² Там же.

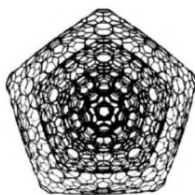


Рис. 2.13. Модель гиперфуллере¹

Фуллериты (рис. 2.14) — кристаллические структуры из фуллеренов, выстроенных за счет слабых вандерваальсовых сил. При комнатной температуре — изолятор или собственный проводник.

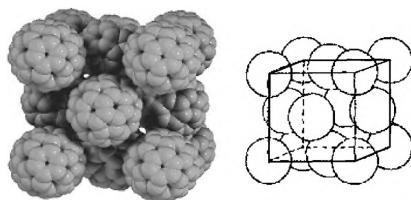


Рис. 2.14. Модель кристаллической структуры фуллерита C_{60} ²

В кристаллической решетке между сферическими молекулами фуллеренов также имеются пустоты. Они могут заполняться атомами различных металлов. Эти соединения включения называют фуллеридами.

Фуллериды («интеркалированные соединения») представляют собой кристаллическую структуру фуллерита с внедренными атомами других элементов (рис. 2.15). Имеют следующую структурную формулу: A_xC_{60} . Некоторые из фуллереновых структур, например фуллерид рубидия (Rb_3C_{60}), имеют сравнительно высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

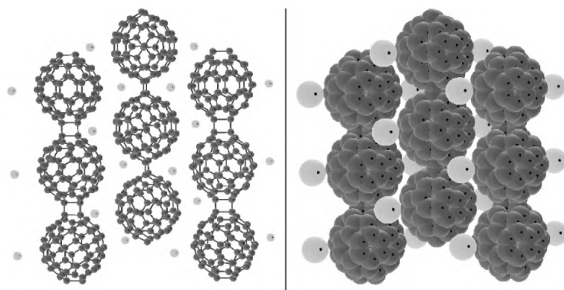


Рис. 2.15. Структура интеркалированного рубидием фуллерида — Rb_2C_{60} , обладающего металлической проводимостью³

¹ Бенда А. Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Часть 1. Введение в материалы нанотехнологий. Углеродные наноструктуры.

² Там же.

³ Там же.

2.9. Электропроводящие полимеры и композиты

Жизнь современной цивилизации немыслима без полимеров (ежегодный объем производства полимеров в 2018 г. составил 350 млн т). Полимеры — это термодинамически устойчивые вещества, состоящие из большого количества повторяющихся элементарных молекулярных звеньев вида $(M)_n$, здесь буквой М обозначена повторяющаяся структурообразующая молекулярная группа полимера, которое называется звеном полимерной цепи. Например, в полиэтилене повторяется метиленовая группа $-\text{CH}_2-$, и формулу полиэтилена можно написать как $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Основное отличие полимеров от других материалов — их большая молекулярная масса, от нескольких сотен до нескольких миллиардов углеродных единиц. Например полиэтилен имеет массы от 800 до 3 млн у. е. С этой точки зрения нанотрубки, графены и другие модификации углерода также могут быть рассмотрены как полимеры, элементарной структурой которых являются бензольные кольца. Полимерные системы обладают качественно новым комплексом физико-химических свойств, которые отличают полимер от других веществ, имеющих в природе.

Полимеры проявляют особые свойства в растворах, твердом и жидком состоянии — это особые физические свойства. Например, каучук и другие эластомеры обладают свойством газа, твердого тела и жидкости одновременно. Растворы полимеров обладают аномальной вязкостью. Поверхность полимеров обладает особыми адгезионными, электростатическими свойствами. Отметим, что свойства полимеров связаны с их молекулярной структурой. Управляя молекулярной структурой полимера, можно широко варьировать его физические и химические свойства.

Практически все типы полисопряженных полимеров, к которым относятся полимеры с системой связанных друг с другом атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 2.16), применяются или имеют перспективу применения в электронике и наноэлектронике.

Полимеры на основе полиацетиленовых производных и полисопряженных аналогов широко применяются в технике. В настоящее время на основе токопроводящих полисопряженных полимеров создано большое разнообразие устройств, таких как фотоэлементы, светодиоды, сенсорные и электрохимические датчики, органические транзисторы, полимерные батарейки, электролюминесцентные диоды и т. д. Исследования в области электропроводящих аналогов полиацетилена (рис. 2.16) проводят компании IBM, BASF и другие крупные компании. Рассмотрим особенности этих полимеров.

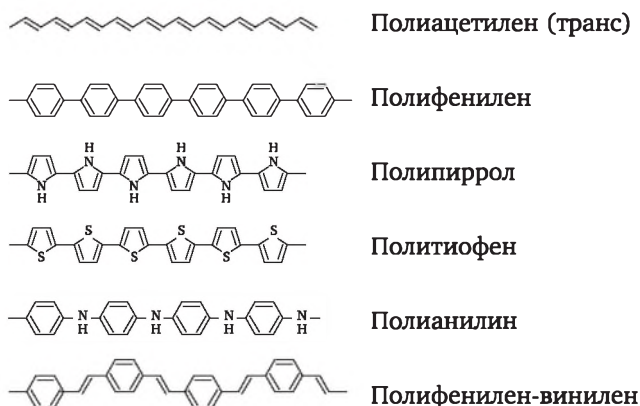
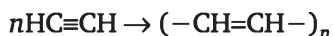


Рис. 2.16. Электропроводящие полисопряженные полимеры

Полиацетилен и его аналоги. Одним из самых важных полимеров является полиацетилен. Он получен Дж Наттой в 1957 г. пропусканием ацетилена через раствор катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$:



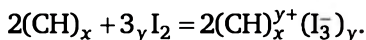
Химическая формула полиацетилена $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ или $(\text{CH})_n$; его основные свойства приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Физические свойства полиацетилена

Свойство	Значение
Плотность, г/см ³	0,04—1,10
Молярная масса, г/моль	10 ² —10 ⁴
Прочность, Мпа	38
Относительное удлинение пленки при 15—20 МПа	Около 8
Термостойкость, °С	400
Кристалличность	0—95 %
Магнитные свойства	Парамагнетик
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ : цис-формы	10 ⁻⁷
транс-формы	10 ⁻³
при допировании иодом	
1 %	10 ⁻³ —10 ⁻¹
10 %	10 ² —10 ³

В работах Э. Дж. Хайгера, Э. Г. Мак-Диармида и Х. Ширикавы, выполненных с 1974 по 1980 г., на основе аналогов полиацетилена разработаны полимеры с внутренней металлической проводимостью. Х. Ширикава впервые установил, что при обработке полимера иодом в нем появляется металлическая проводимость за счет образования комплексов с переносом заряда. Эти комплексы включают карбокатионы, связанные с *p*-электронами молекулы полиацетилена, и образуются переносом заряда от акцептора (полиацетилена) к донору (иоду) по уравнению



Количество введенного иода позволяет управлять проводимостью полимера, так при концентрации иода в продукте около 1 % материал становится полупроводником, при концентрации около 10 % — металлом.

Обогащенные полимеры и композиты. Важное направление в полимерной электронике занимают наполненные или обогащенные полимеры. Обогащенные полимеры — это полимеры с добавками проводящих электричество материалов. Все типы полимеров используются в качестве матриц для создания обогащенных. Типичные диэлектрики полиэтилен, полистирол или полипропилен, например, при добавлении металлов или сажи в количестве 20 % и более приобретают электропроводность от 10^{-6} до $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Наполненные электропроводящие полимеры представляют интерес для электроники, авиакосмической и автомобильной промышленности и связи. Интерес к этим полимерам связан с увеличением плотности расположения компонент электронных схем, уменьшением их размеров и появлением внешней электронной аппаратуры. Последствия уменьшения размеров аппаратуры и плотности элементов микросхем повлекли за собой появление паразитного электромагнитного излучения во всех диапазонах радиочастот. Подавление такого излучения может быть осуществлено при помощи защитного покрытия компонентов электронных схем обогащенными полимерами. Изоляционные покрытия должны обладать проводимостью от 10^{-2} до $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что соответствует наполненным полимерам.

Наполненные полимеры относятся к очень широкому классу материалов — полимерных композитов (ПК), без которых невозможно развитие современной техники¹.

Причиной этого являются уникальные механические и физические свойства таких материалов. ПК состоят из полимерной ма-

¹ Чвалун С. Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7. URL: http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/NATURE/07_00/NANO/NANO.HTM (дата обращения 12.05.2020).

трицы и наполнителя. По материалу матрицы композиционные материалы могут включать различные типы полимерных смол, пластмасс и т. д. Наполнителями могут быть ультрадисперсные порошки, различные волокна и т. д. Особую перспективу имеют композиты, наполненные наночастицами — графенами, углеродными нанотрубками и др. Важной особенностью ПК является их ячеистая структура. Наночастицы или нановолокна наполнителя внедряются в матрицу полимера, опутывают эту матрицу и разбивают материал на множество ячеек. Границы таких ячеек гасят развитие механических трещин и дефектов структуры. Механические и физические свойства композита превосходят свойства полимерной матрицы и наполнителя. ПК по своим механическим свойствам не уступают металлам, будучи в несколько раз меньше их по плотности. Поэтому они имеют перспективу в качестве конструкционных материалов. Наиболее эффективно использование таких ПК в авиастроении, где они обеспечивают снижение массы деталей фюзеляжа, крыла, оперения самолета на 50 %. Полимерные ПК перспективны в судо- и автомобилестроении, они используются для изготовления спортивного снаряжения, упрочнения кузова гоночных машин, изготовления гребных винтов, автомобильных шасси и материалов, работающих в агрессивных средах или при повышенных температурах. Мировой рынок ПК в 2018 г. оценивался в 70 млрд долл. США.

2.10. Особенности электропроводности молекулярных систем

Многие органические материалы являются изоляторами, имеющими электрическую проводимость при комнатной температуре в диапазоне 10^{-9} — 10^{-14} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$.

Это обусловлено структурой молекулярных орбиталей. ВЗМО большинства молекул, как правило, полностью заполнена, а НСМО отделена от ВЗМО энергетической щелью свыше 3 эВ. Кроме того, низкая электропроводность возникает в результате малой подвижности электронов внутри молекулярного кристалла. В случае, когда переход носителей заряда с одной молекулы на другую затруднен, молекулярный кристалл или аморфное тело можно рассматривать как множество изолированных блоков, обладающих зонной структурой. В этом случае обменные взаимодействия между ВЗМО смежных молекул являются слабыми. Чтобы обеспечить полупроводниковые свойства, необходимо уменьшить ширину внутримолекулярной энергетической щели между ВЗМО и НСМО. Этот результат под силу современной синтетической химии, которая без проблем создает новые структуры молекул путем включением гетероатомов, сопряженных π -электронных группировок, а также путем присоеди-

ния к молекулярной структуре донорных или акцепторных заместителей.

По существующим данным, верхний предел подвижности носителей зарядов в органических кристаллах при 25 °С варьируется в интервале от 1 до 40 см²/(В·с). В отличие от органических кристаллов, в неорганических полупроводниках, таких как кремний или германий, атомы связаны друг с другом очень прочными связями ковалентного типа. Это создает условие для высокой подвижности перемещения заряда, которые движутся как плоские волны и слабо рассеиваются на дефектах. В этом случае подвижность заряда достигает $\mu \gg 1$ см²/(В·с). Ограничение подвижности происходит в результате рассеяния носителей заряда на фононах (квантов колебаний решетки). В неупорядоченных органических полупроводниках носители заряда рассеиваются на каждом скачке. Скачки облегчаются взаимодействием с фононами и подвижность возрастает с температурой, но остается низкой ($\mu \ll 1$ см²/(В·с)). Граница между зонным транспортом и скачками происходит в материалах с подвижностью зарядов от 0,1 до 1 см²/(В·с). Изложенные идеи были высказаны исследователями еще в 1950—1960-е гг. и были блестяще подтверждены в 1973 г., когда группа американских исследователей под руководством Алана Хигера получила первый органический металл тетратиафульвален-7,7,8,8-тетрациано-п-хинодиметан (TTF-TCNQ).

2.11. Особенности электропроводности полимеров

Так же как в полупроводниках, добавка веществ, обладающих донорно-акцепторными свойствами, так называемых допантов (легирующих примесей) к полимеру приводит к возникновению донорных и акцепторных уровней проводимости и уменьшению ширины запрещенной зоны. Особенности электропроводности полимеров объясняются высоким электрон-фононным взаимодействием, которое рассеивает электроны в объеме полимера. Кроме того, происходит формированием одиночных электронных волн — солитонов, бегущих по полимерной цепочке. Образованию солитонов способствует переход электронов от одной сопряженной двойной связи к другой.

Вместе с тем в полиацетилене и сопряженных полимерах-аналогах ярко проявляются экситонные эффекты в зоне проводимости при прыжковом переходе электрона от одной молекулы полимера к другой. В этом процессе образуются цепочки возбужденных состояний — ион-экситонных комплексов, например $M^+M^-M^+M^- \dots M^+M^-$, в которых проявляются эффекты ион-экситонных и экситон-экситонных взаимодействий, облегчающих движение электронов. Более

того, в парамагнитных полимерах образуются частицы с неспаренным электроном — катион-радикалы, которые перемещаются вдоль полимерной цепи в сторону, противоположную движению заряда, и являются спиновыми волнами. Зависимость электропроводности полимеров (σ) от температуры описывается соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-W/(kT)],$$

где σ_0 — электропроводность при $T = 0$; W — энергия активации, и увеличивается с ростом температуры более резко, чем в неорганических полупроводниках:

Полагают, что энергия активации связана с характеристиками электронной структуры зависимостью

$$W = E_t - E_F + E_a,$$

где E_t — энергия состояний в глубине запрещенной зоны; E_F — энергия уровня Ферми, лежащего в середине запрещенной зоны; E_a — энергия прыжкового перехода электрона.

В тонких пленках полимера толщиной до 1000 нм, а в некоторых случаях более, в системах «металл — полимер — металл» наблюдаются специфические эффекты, которые проанализированы в обзорах А. Н. Лачинова и сотрудников¹. В тонких пленках даже полимеры-диэлектрики с $E_g > 3$ эВ проявляют металлические свойства без добавления допантов. В частности, в пленках лавсана толщиной 2—30 мкм и тефлона толщиной 7—20 мкм наблюдается металлическая проводимость. Описаны эффекты переключения пленок из диэлектрического в проводящее состояние при незначительном внешнем воздействии — давления, внешнего магнитного, электрического поля, изменения формы металлических электродов и т. д. В системе «ферромагнетик — полимер — ферромагнетик» наблюдаются эффекты индуцированной намагниченности пленки полимера толщиной до 200 нм, которые не могут быть объяснены туннельными эффектами, протекающими в областях до 2 нм.

По мнению А. Н. Лачинова, эти необычные эффекты могут быть объяснены формированием в середине запрещенной зоны за счет поверхностных состояний узкой зоны проводимости. Перенос заряда между соседними частицами полимера является прыжковым и осуществляется по области локализованных состояний, лежащих глубоко в запрещенной зоне. Прыжковая модель переноса заряда характеризуется различными энергиями активации в разных температурных интервалах. Наличие глубоких ловушечных уровней

¹ Лачинов А. Н., Воробьева Н. А. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // Успехи физических наук. 2007. Т. 49. Вып. 1. С. 1249—1266.

в запрещенной зоне подтверждается исследованиями релаксации избыточного заряда и квантовыми расчетами.

2.12. Красители как объекты наноэлектроники

Органическими красителями называются вещества, обладающие высокой способностью окрашивать различные вещества, а также цветностью. Красители, обладающие высокой адсорбционной способностью к различным материалам, называются пигментами. Как известно, цветностью обладают вещества, поглощающие электромагнитное излучение в видимом диапазоне 380—760 нм.

Начиная с XIX в. синтетические красители широко использовались в текстильной химии. В последние годы красители используются в электронике как рабочие оптические среды твердотельных и жидкостных лазеров, квантовые точки, а также как важные компоненты органических светодиодов, органических светофильтров и хромофоров. Известно, что оптические и электрические свойства молекул, таких как красители, взаимосвязаны.

Из классической оптики и теории спектров известны следующие положения:

1. Цвет связан с электронными спектрами поглощения, пропускания вещества в видимой области (380—760 нм).

2. Спектры определяются переходами электронов в молекулах в возбужденное состояние. Согласно формуле Планка частота излучения пропорциональна величине энергии перехода атомов или молекул из одного состояния в другое.

3. В соответствии с формулой Планка энергетическая щель $\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$ связана с максимумом поглощения в спектре и, следовательно, с цветовым тоном:

$$\Delta E = hc/\lambda_{\text{max}} \text{ и } \lambda_{\text{max}} = hc/\Delta E,$$

где λ_{max} — максимум поглощения.

4. Величина щели ΔE , а следовательно, максимум поглощения и цветовой тон зависят от присутствия электронно-донорных и электронно-акцепторных групп, которые определяют насыщенность цвета. Изменяя химическую структуру молекул, можно регулировать величину энергетической щели, например, введением в молекулу донорных или акцепторных заместителей (ауксохромы и хромофоры по Витте). Нетрудно показать, что цветовому диапазону поглощения или пропускания электромагнитного излучения от 400 до 760 нм соответствует энергия электронных переходов ΔE от 1,7 до 3,0 эВ.

5. На спектр влияет степень сопряженности (длина цепочки) π -электронных систем в молекуле. Например, чем длиннее цепь

сопряжения в молекуле вещества, тем глубже его цвет. Так, в ряду углеводородов $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$ λ_{\max} возрастает от 306 нм (при $n = 1$) до 403 нм (при $n = 5$).

Для получения окраски соединения должна быть оптимальная величина электронной щели (не слишком большая, не слишком малая). Белые вещества поглощают в основном в УФ диапазоне спектра, так как ΔE связана с переходами $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Например, бензол в кристаллическом состоянии — белый, в жидком состоянии — бесцветный. Другие соединения, такие как полиацетилен и графен, — черные вещества, так как ΔE различных молекул обусловлена переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, энергия которых в молекулах этих веществ с большим числом электронов слишком мала, так что электроны свободно переходят на любой энергетический уровень и поглощение излучения идет во всем диапазоне видимого спектра. Таким образом, вещества, молекулы которых имеют малую ΔE , — черные.

Известно, что, диапазону 400—760 нм соответствует диапазон энергии 1,7—3,0 эВ. Поэтому существует закономерность, что изоляторы, как правило, бесцветные или прозрачные. Кристаллы, в которых зона проводимости приближается к заполненной, окрашены. Например, алмаз имеет ширину щели $\Delta E = 5,3$ эВ, и он прозрачен; полупроводник сульфид кадмия CdS_2 имеет $\Delta E = 2,4$ эВ и желто-оранжевый цвет, так как поглощение наблюдается в голубой области. Металлы обладают очень малой шириной зоны, поэтому поглощают во всем диапазоне спектра и вследствие плазмонного резонанса имеют характерный металлический блеск. Все органические вещества, которые обладают полупроводниковыми свойствами, как правило, черные.

6. Изменяя ширину энергетических уровней в молекуле путем введения в молекулы электронно-донорных и электронно-акцепторных заместителей, влияющих на энергетическую щель, можно управлять цветом. Введением в органическую молекулу функциональных групп, имеющих гетероатомы, можно вызвать сдвиг спектра в красную область.

7. Кроме того, в молекулах красителей должны присутствовать заместители, придающие им высокие адсорбционные свойства к материалам и свойства растворимости в водных или неводных растворителях и т. д.

В оптике полезной оказалась модель свободных электронов, в которой π -электроны органических молекул представляются в виде замкнутой системы стоячих электронных волн.

Рассмотрим простейшую модель сопряженной органической молекулы как потенциального ящика, в котором находятся стоячие электронные волны, имеющие определенную частоту и амплитуду.

В этом случае возможны состояния волн, равные удвоенной длине ящика, кратные целым числам (гармоникам):

$$\lambda = \frac{2L}{n}, \quad (2.1)$$

где n — любое положительное целое число, $n = 1, 2, 3, \dots$.

С другой стороны, в микромире действует закон де Бройля, связывающий длину волны и импульс электрона:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}.$$

Если λ — длина волны, $p = mv$ — импульс электрона; v — скорость электрона и $v = \frac{h}{\lambda m}$, то с учетом (2.1) имеем

$$v = \frac{h \cdot n}{2 \cdot L \cdot m}. \quad (2.2)$$

Соотношение (2.2) означает, что скорость электрона в молекуле находится в зависимости от величины гармоник (n) и протяженности системы (L).

Кинетическая энергия электрона $E_k = \frac{mv^2}{2}$ с учетом (2.1) имеет вид

$$E_k = \frac{m \cdot h^2 \cdot n^2}{8 \cdot L^2 \cdot m^2} = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot L^2 \cdot m}.$$

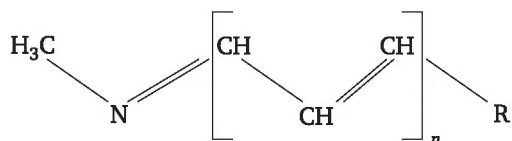
Отсюда следует, что энергия π -электронной системы прямо пропорциональна номерам гармоник и обратно пропорциональна квадрату линейных размеров этих систем. С учетом формулы планка получаем

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2 n^2}{8 L^2 m}, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{h n^2}{8 L^2 c m}, \quad \lambda = \frac{8 c L^2 m}{h n^2}.$$

Таким образом, длина волны в спектре π -электронной системы прямо пропорциональна ее пространственной протяженности. Чем протяженней π -электронная система, тем сильнее цветовой тон смещен в красную область.

Цвет вещества определяет вся совокупность электромагнитного спектра, поэтому длина волны максимального поглощения только приблизительно передает цветовые характеристики. Для того чтобы π -электронная система была протяженной, требуется расположение всех π -электронных групп в одной плоскости. В процессе синтеза можно управлять протяженностью электронной системы и, следовательно, шириной энергетической щели, цветом и оптическими

свойствами красителей. Примером являются полицианиновые красители. Эти красители имеют формулу



Можно синтезировать краситель с любой длиной сопряженной цепи. В табл. 2.5 приведена зависимость цветовых свойств этих красителей от длины цепи.

Таблица 2.5

Зависимость максимума поглощения и цветности полицианиновых красителей с различной протяженностью π -электронной системы

Число двойных углеродных связей n	λ_{max}	Цвет
1	311	Бесцветный
2	410	Желто-зеленый
3	513	Красный
4	625	Оранжево-зеленый

Для этой группы красителей существует правило Кёнига, согласно которому удлинение полиметиновой цепи на одну виниленовую группу смещает максимум поглощения на постоянную величину 80—100 нм. Согласно Кёнигу, в этом ряду

$$\lambda_{\text{max}} = k' \cdot n + k'',$$

где k' , k'' — постоянные, характерные для данного типа красителей, нм; n — число фрагментов $(-\text{C}=\text{C}-)$.

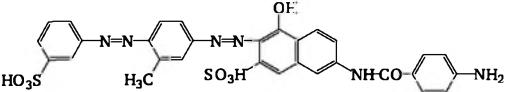
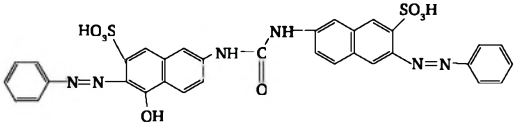
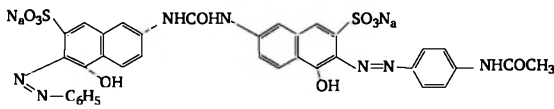
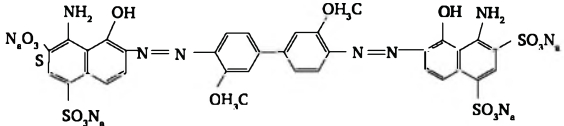
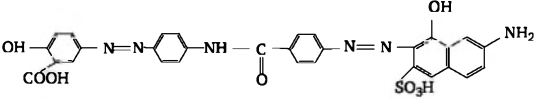
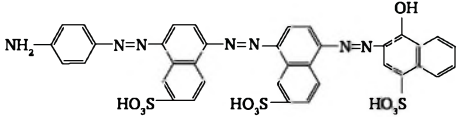
Можно рассчитать расстояние между ВЗМО и НСМО в различных молекулах в зависимости от их строения. С помощью различных методов квантовой химии проводят расчет энергетической щели молекулы и выбирают нужные комбинации функциональных групп, т. е. определяют структуру молекулы, которая обеспечивает необходимую величину цветового тона. Таким образом, квантовая теория цвета позволяет проанализировать не только цвет органического соединения, но и связь цвета с другими свойствами веществ, например электрическими и магнитными. Мы уже отмечали, что электронная структура твердых тел, так же как и молекул, — зонная: между заполненными и свободными зонами проводимости имеется энергетическая щель, с которой связаны электрические и оптические свойства твердых тел.

Высокие дипольные моменты и сравнительно невысокие потенциалы ионизации при повышенных значениях сродства к электро-

ну означают, что в молекулах кислотных и прямых красителей, например, приведенных в табл. 2.6 и 2.7, существует возможность образования комплексов с переносом зарядов. Поэтому создаются условия для стабилизации экситонов типа Френкеля. Проводимость кристалла красителей экситонная.

Таблица 2.6

Характеристики прямых красителей

Название и структурная формула красителя	Молярная масса, г/моль	λ_{max} , нм
<p>Прямой диазобордо C₃</p> 	691	410 и 515
<p>Прямой ярко-оранжевый</p> 	757	500
<p>Прямой алый</p> 	814	500
<p>Прямой чисто-голубой</p> 	993	620
<p>Прямой коричневый светопрочный 2КХ</p> 	649	—
<p>Прямой диазосиний 3</p> 	878	85

Окончание табл. 2.6

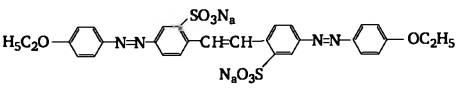
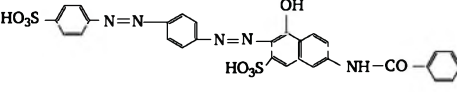

Название и структурная формула красителя	Молярная масса, г/моль	λ_{\max} , нм
Хризифенин 	681	—
Прямой красный светопрочный 2С 	676	510
Прямой желтый светопрочный 3Х 	585	390

Таблица 2.7

Характеристики электронной структуры молекул прямых красителей по данным квантовохимических расчетов

Название красителя	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	Диполь-ный момент	Проекции дипольного момента, D		
				μ_x	μ_y	μ_z
Прямой диазобордо Ж	-8,75	1,05	3,33	0,70	1,21	3,02
Прямой ярко оранжевый	-8,7	1,09	1,47			
Прямой алый	-8,66	1,26	4,10	0,85	3,21	2,40
Прямой чисто-голубой	-6,08	1,67	14,45	8,91	11,34	0,85
Прямой коричневый светопрочный 2КХ	-8,82	1,06	8,35	3,93	6,51	3,44
Прямой диасиний 3	-8,54	1,17	3,08	0,09	2,60	2,77
Хризифенин	-8,86	1,07	6,43	4,21	4,22	2,41
Прямой красный светопрочный 2С	-8,79	1,12	—	—	—	—
Прямой желтый светопрочный 3Х	-8,85	1,23	8,35	3,93	6,51	3,44

В системе МКО-64 рассчитаны колориметрические характеристики растворов кислотных и прямых красителей, соответствующие цветовые охваты приведены на рис. 2.17 и 2.18.

Более подробная информация о колориметрических характеристиках вещества и способах их измерения содержится в гл. 3.



Рис. 2.17. Цветовой охват кислотных красителей при стандартном источнике С

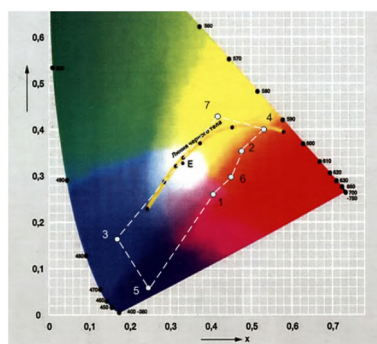


Рис. 2.18. Цветовой охват прямых красителей при стандартном источнике С

2.13. Природные материалы нанoeлектроники

К природным материалам, пригодным для нанoeлектроники, относятся графит, шунгиты и материалы на основе высокомолекулярных соединений нефти, к числу которых принадлежат нефтяные асфальтены.

Асфальтены — высокомолекулярные вещества, массовая доля которых в компонентах нефти составляет до 5 %, в нефтепродуктах, в природных битумах — до 25 %, также они содержатся в каменном и буром угле.

Впервые термин «асфальтен» введен французским химиком Жа-ном Батистом Буссенго в 1837 г. Они представляют собой твердые, аморфные вещества бурого или черного цвета с плотностью около $1,2 \text{ г/см}^3$, содержат до 90 % углерода, до 10 % водорода, могут содержать до 8 % серы и кислорода и до 2 % азота. Состоят из нескольких групп конденсированных колец, имеющих боковые алкильные заместители с молекулярными массами от 400 до 1200 а.е.м. Средний размер частиц асфальтенов не превышает 2—2,76 нм.

В структуре асфальтенов содержится основное количество солей, соединения металлов, значительная часть гетеросоединений. В асфальтенах концентрируются свободные радикалы, способствующие их ассоциации и образованию надмолекулярных структур.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что строение асфальтенов напоминает сэндвичевую структуру в виде плоскопараллельных пачек (кристаллитов) из нафтоароматических слоев, но анализ малоуглового рентгеновского рассеяния показал, что такие кристаллиты составляют не более 3—4 % от массы асфальтенов¹.

Предполагаются две структурные модели асфальтенов:

- 1) тип «архипелаг» (рис. 2.19, а).
- 2) континентальный тип (рис. 2.19, б).

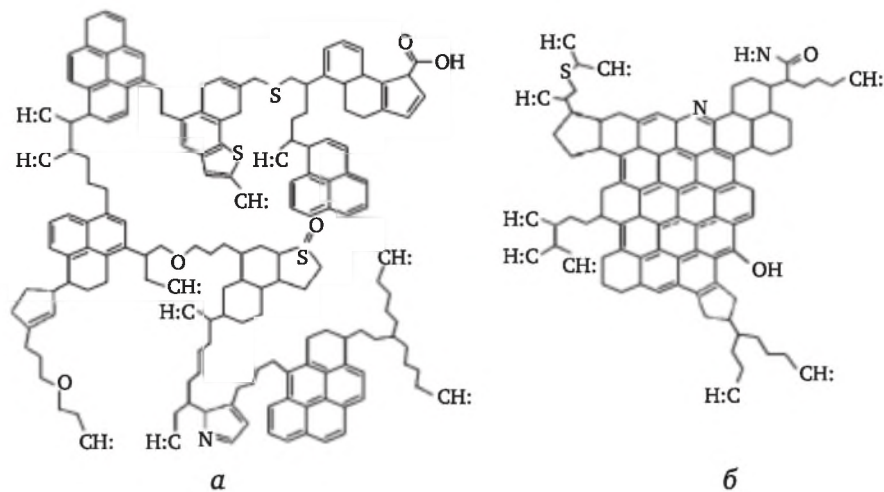


Рис. 2.19. Структурные модели асфальтенов:

а — тип «архипелаг»;
б — континентальный тип

¹ Dolomatov M. Yu., Desortsev S. V., Shutkova S. A. Ashaltenes of oil and hydrocarbon distillates as nanoscale semiconductors // Journal of Materials Science and Engineering. 2012. Vol. 2. № 2. P. 151—157; Dolomatov M. Yu. et al. Asphaltene as new objects for nanoelectronics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 195. P. 29—32.

По данным масс-спектрометрии ЯМР и ИК спектроскопии¹ по массам асфальтенов установлено, что молекулы асфальтенов содержат до 4—10 бензольных колец. Эти кольца конденсированы друг с другом в так называемую структуру острова или конденсированы в небольшое число колец и распределены химическими связями по молекуле — структура «архипелаг» (см. рис. 2.19, а). С учетом диаметра молекулы бензола 0,56 нм имеем, что средняя молекула асфальтенов включает примерно 4—5 конденсированных бензольных ядер. Показана² непланарность полициклических ядер молекул асфальтенов (рис. 2.20).

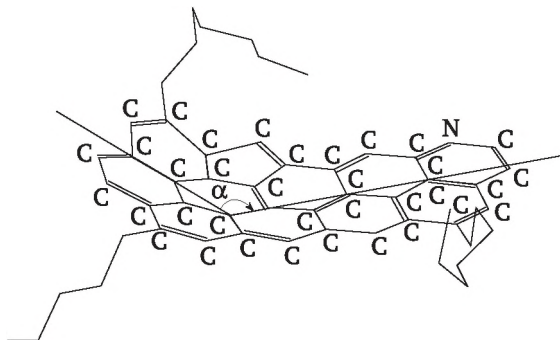


Рис. 2.20. Вогнутая структура молекулярного фрагмента асфальтенов чашеобразной формы³

Молекулы асфальтенов склоны к ассоциации и могут образовывать наноагрегаты в среднем из 6 молекул. В свою очередь, нано-

¹ Kougo J., Ishikawa K. Evaluation of anisotropic charge carrier mobility of perylene single crystals by time-of-flight method // Japanese Journal of Applied Physics. 2 February 2016. Vol. 55. № 3. Is. 030304; Marioli M. Asphaltenes characterization by non aqueous capillary electrophoresis. Amsterdam, 2011; Hashmi S. M., Firoozabadi A. Field and concentration-dependence of electrostatics in non-polar colloidal asphaltene suspensions // The Royal Society of Chemistry, Soft Matter. 2012. Vol. 8. P. 1878—1883; Wright J. R., Minesinger R. R. The electrophoretic mobility of asphaltenes in nitromethane // National bureau of standards Report 7448. February 21, 1962; Шуткова С. А. и др. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных смол // Журнал структурной химии. 2018. № 3. С. 573—578; Доломатов М. Ю. и др. Особенности фазовых переходов «диэлектрик — полупроводник» в многокомпонентных органических спиновых стеклах // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2015. № 1. С. 117—123.

² Конарев Д. В. Ионные и ион-радикальные соединения фуллеренов: Молекулярный дизайн, синтез, структура и свойства : автореф. дисс. ... доктора химических наук. Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2012.

³ Шуткова С. А. Структурно-химические свойства наночастиц нефтяных асфальтенов и способ получения электропроводящих материалов на их основе : автореф. дисс. ... канд. химических наук. Уфа, 2013; Доломатов М. Ю., Шуткова С. А., Дезорцев С. В. Структура молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53. № 3. С. 569—573.

агрегаты могут объединяться в кластеры в среднем из 8 наноагрегатов.

С помощью электронной микроскопии установлена амфолитная, лиотропная жидкокристаллическая фаза в растворах нефтяных асфальтенов. Выяснено, что в формировании жидкокристаллических структур участвуют области поликонденсированной ароматики и боковые алкильные заместители. Согласно данным исследований¹, подвижность заряда асфальтенов составляет: в толуольном растворителе $\sim 9,14 \cdot 10^{-9}$ см²/(В·с), в нитрометане $3,85 \cdot 10^{-9}$ — $5,36$ см²/(В·с), в растворе гептана $(0,05 \div 0,21) \cdot 10^{-10}$ см²/(В·с), в твердом виде $0,1$ — $0,2$ см²/(В·с).

В работах Ф. Г. Унгера показано, что асфальтены являются парамагнитным веществом с концентрацией свободных радикалов 10^{20} спин/г (единица измерения спин/г внесистемная и принята для определения концентрации стабильных свободных радикалов в парамагнитных органических веществах, так как каждый радикал имеет неспаренный электрон, обладающий спином). Появление радикалов связано с гомолитическим распадом слабых СО-связей. В исследованиях, проведенных в последние годы в Башкирском государственном университете, показано², что парамагнитная фаза асфальтенов содержащая свободные радикалы, является полупроводником, а диамагнитная ведет себя как диэлектрик. В области 100 °С наблюдается фазовый переход «диэлектрик — парамагнетик», связанный с расщеплением слабых углерод-углеродных связей и накоплением стабильных свободных радикалов. Эти закономерности подтверждаются ростом концентраций парамагнитных центров в точке температурного фазового перехода «диэлектрик — полупроводник», а также существованием температурного гистерезиса электропроводности.

Оценки ширины запрещенной зоны по данным квантохимических расчетов и оптической спектроскопии показывают величину 1,5—3 эВ, в зависимости от степени конденсации ароматических ядер. Это означает возможность использования асфальтенов как материалов для микро- и наноэлектроники.

¹ Silbey R. et al. Exchange effects on the electron and hole mobility in crystalline anthracene and naphthalene // The Journal of Chemical Physics. 15 January 1965. Vol. 42. № 2. P. 733—737; Kougo J., Ishikawa K. Evaluation of anisotropic charge carrier mobility of perylene single crystals by time-of-flight method // Japanese Journal of Applied Physics. 2 February 2016. Vol. 55. № 3. Is. 030304; Marioli M. Asphaltenes characterization by non aqueous capillary electrophoresis. Amsterdam, 2011.

² Dolomatov M. Yu. et al. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 195. P. 29—32; Dolomatov M. Yu. et al. Concentration of paramagnetic centres at low-temperature thermal destruction of asphaltenes of heavy petroleum distillates // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. 2016. № 1. P. 1—7.

Литература

1. Агринская, Н. В. Молекулярная электроника : учебное пособие / Н. В. Агринская. — Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2004.
2. Клар, Э. Полициклические углеводороды : перевод с английского / Э. Клар. — Москва, 1971. Т. 1, 2.
3. Мосин, М. А. Расчет зонной структуры углеродных нанолент / М. А. Мосин // Политехнический молодежный журнал. — 2017. — Т. 13. — № 8. — С. 9.
4. Полимеры в электронике : конспект лекций. — Минск, БГУ, 2010.
5. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.
6. Смирнов, Е. В. Квантовые объекты нанотехнологий: свойства, применения, перспективы / Е. В. Смирнов // Инженерный журнал: наука и инновации. — 2013. — Т. 18. — № 6. — С. 32—47.
7. Iechi, H. Characterization of zinc oxide and pentacene thin film transistors for CMOS inverters IEICE trans electron / H. Iechi, Y. Watanabe, H. Yamauchi, K. Kudo // Oxford journal Mathematics & Physical Sciences. — 2008. — Vol. E91-C. — № 12. — P. 1843—1847.
8. Tang, M. L. Ambipolar, high performance, acene-based organic thin film transistors / M. L. Tang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130 (19). — P. 6064—6065.
9. Munn R. W. Charge-carrier drift mobility analysis for naphthalene / R. W. Munn // J. Chern. Phys. — 1 Mart 1980. — Vol. 72 (5). — P. 3428—3430.
10. Mitsuhashi, R. Superconductivity in alkali-metal-doped picene / R. Mitsuhashi [et al.] // Nature. — 4 March 2010. — Vol. 464. — P. 76—79.
11. Silbey, R. Exchange effects on the electron and hole mobility in crystalline anthracene and naphthalene / R. Silbey // The Journal of Chemical Physics. — 1965. — Vol. 42. — № 2. — P. 733—737.
12. Wang, X. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates / X. Wang [et al.] // Nano Letters. — 2009. — Vol. 9 (9). — P. 3137—3141.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите основные характеристики молекулярной и электронной структуры нанотрубок.
2. В чем заключается специфика электропроводности нанотрубок?
3. укажите основные отличия наполненных полимеров от полимеров с собственной проводимостью.
4. Как структура полиацетилена влияет на электропроводность?
5. В чем общность и различие структуры молекул и твердых тел?
6. В чем заключается специфика электропроводности сопряженных полимеров?
7. В чем заключается специфика электропроводности тонких пленок полимеров-диэлектриков?
8. В чем различие между электронной структурой нанотрубок и графенов?
9. В чем специфика электронной структуры графенов?
10. Что такое экситонная электропроводность?

11. В чем особенности туннельного эффекта в графенах?
12. В чем заключается специфика структуры фуллеренов?
13. Приведите классификацию углеродных материалов.
14. Как устроены красители и их сфера применения в электронике?
15. Почему красители обладают не только цветом, но и высокой электропроводностью?
16. Почему существует связь оптических и электрических свойств материалов?
17. Укажите, как применяются полициклические углеводороды в электронике.
18. Назовите особенности структуры полимеров и полимерных композитов.

Глава 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

3.1. Основы электронной абсорбционной спектроскопии молекул и наночастиц

Спектроскопия рассматривает взаимодействие различных типов излучения и волнового воздействия с веществом, например электромагнитного излучения, ультразвуковых волн и др.

Спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощенного, рассеянного или испускаемого телом излучения от какой-либо энергетической характеристики в определенном интервале частот, длин волн, энергий и т. д.

Прямая задача спектроскопии — предсказание спектра вещества на основе сведений о его структуре, энергетических уровней, химическом составе и т. д.

Обратная задача спектроскопии — исследование структуры физико-химических свойств и идентификация вещества по его спектрам.

Электронная спектроскопия изучает процессы поглощения, испускания и рассеяния света, связанного с электронными переходами внутри атомов или молекул.

Говоря об электронной спектроскопии, прежде всего будем рассматривать оптическую спектроскопию, которая исследует спектры в ближней УФ, видимой и примыкающей к ней ИК области. Рассмотрим основной закон спектроскопии — закон Бугера — Ламберта — Бера.

Закон Бугера — Ламберта — Бера. Выделим прозрачный оптически однородный слой светопоглощающего вещества толщиной L . Направим на него поток света интенсивностью I_0 (рис. 3.1).

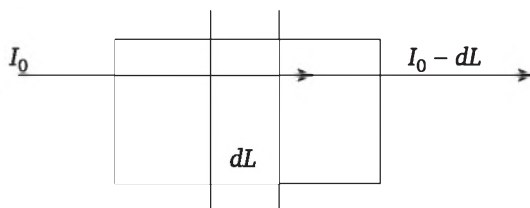


Рис. 3.1. Поглощение излучения идеальной прозрачной средой

Очевидно, что при прохождении слоя толщиной dL световой поток ослабится на dI . Обозначим отношение интенсивностей входного и выходного потока как $\tau = I_0 / I \cdot 100\%$ — коэффициент пропускания. Очевидно, что величина dI прямо пропорциональна интенсивности излучения I и толщине dL :

$$dI \sim -IdL,$$

или

$$dI = -K \cdot I \cdot dL,$$

где K — коэффициент, характеризующий поглощение.

Разделяя переменные и интегрируя указанные величины, получаем уравнение, впервые выведенное немецким физиком П. Бугером в 1729 г. и независимо от него И. Ламбертом в 1760 г. Бугер открыл этот закон экспериментально, а Ламберт обосновал его математически:

$$I = I_0 e^{-KL}.$$

Ослабление излучения тем больше, чем больше толщина поглощающего слоя.

Количество поглощающего излучения прямо пропорционально числу светопоглощающих частиц в оптически прозрачной среде, иными словами концентрации: $K \sim C$, закон Бера:

$$K = \epsilon C,$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции); C — молярная концентрация.

Поэтому объединенный закон Бутера — Ламберта — Бера принимает вид

$$I = I_0 e^{-\epsilon CL}. \quad (3.1)$$

Следует отметить, что за 30 лет до Бера русский академик В. М. Севергин открыл этот закон и стал применять для определения концентрации железа в рудах.

Получим следствие из закона. Для этого поделим уравнение (3.1) на величину интенсивности I_0 :

$$\tau = I/I_0 = e^{-\epsilon CL}, \quad (3.2)$$

отсюда видно, что пропускание излучения уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя и ростом концентрации поглощающего вещества.

Величина $D = \ln(1/\tau) = \ln(I_0/I)$ называется *оптической плотностью среды*:

$$D = \epsilon CL.$$

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего излучения вещества и длине пробега электромагнитного излучения в этой среде.

Оптическая плотность D — это плотность потока оптического излучения, которое поглощается единицей объема вещества.

Особенности применения закона следующие.

1. Закон не применим к растворам с высокой концентрации. Обычно используют концентрации 10^{-2} — 10^{-4} моль/л.

2. Если раствор нестабильный вследствие процессов испарения, осаждения вещества или химических реакций, то закон нарушается.

3. При использовании мощных источников света, например лазерного излучения высокой интенсивности, реализуются нелинейные оптические эффекты, которые искажают закон.

4. Закон применим к дисперсиям, содержащим частицы вещества.

Электронная спектроскопия связана с процессами поглощения и испускания электромагнитного излучения, сопровождающимися электронными переходами в молекуле. Эти процессы являются свойством системы электронов.

С позиции классической электродинамики любые колебания зарядов в молекулах являются источниками электромагнитного излучения. Эти колебания постоянно подпитываются энергией за счет поглощения энергии электромагнитного поля. Интенсивность полосы испускания и поглощения зависит от резонансной частоты электромагнитного излучения, поглощаемого колеблющимися электронами. Классическая теория спектров рассматривает молекулу в виде колеблющегося электрического диполя.

Согласно законам электродинамики такой диполь (осциллятор) является источником электромагнитного излучения. Среднее значение энергии, излучаемой осциллятором в единицу времени:

$$\overline{W} = \frac{16v^4\pi^4e^2a_0^2}{3c^3} = \frac{16\pi^4v^4}{3c^3} p^2,$$

где c — скорость света, $c = 299\,792\,458$ м/с; e — заряд электрона, $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл; ν — частота колебаний, Гц; a_0 , P — амплитуда колебаний и дипольный момент.

Колебания диполей являются затухающими, так как потенциальная энергия диполей уменьшается.

В спектрах, как правило, указывают лишь те электронные состояния, которые участвуют в электронном переходе. Для полного описания электронного состояния необходимо указать электронную конфигурацию уровней. Рассмотрим классификацию электронных переходов. общепринятой является система обозначения электронных состояний, основанная на симметрии распределения электронов в молекулярных орбиталях: σ -, π -, n -, π^* -, σ^* -состояния. В соответствии с этим электронные переходы кратко обозначают $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и т. д. Важно различать электронные состояния и переходы по спиновой мультиплетности M и симметрии.

Широко распространенная в электронной спектроскопии классификация электронных состояний и переходов опирается на теорию точечных групп симметрии. Операцией симметрии называют такое движение молекулы относительно соответствующего элемента симметрии, при котором молекула переводится в положение, неотличимое от исходного (т. е. идентичное).

В табл. 3.1 приведена классификация электронных состояний и переходов, принятая в современной спектроскопии.

Таблица 3.1

Классификация электронных состояний и переходов

Состояние	Обозначение состояний	Обозначение переходов
<i>Номенклатура по мультиплетности электронных состояний</i>		
S0	Синглетное основное состояние	$S0 \rightarrow S1$, $S0 \rightarrow S2$
S1, S2	Синглетные возбужденные состояния	$S1 \rightarrow S2$
$1\psi_0$, $1\psi_1$, $1\psi_2$	Синглетные волновые функции основного состояния молекулы и возбужденных состояний	—
T1, T2, T3	Триплетные состояния	$T_1 \rightarrow T_2$, T_3
$3\psi_1$, $3\psi_2$	Триплетные волновые функции	
<i>Номенклатура по теории МО</i>		
σ	Связывающая локализованная МО относительно низкой энергии. Распределение электронной плотности на такой МО характеризуется цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей ядра двух атомов, отсутствием узловой плоскости в пространстве между ядрами	$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \delta^*$

Продолжение табл. 3.1

Состояние	Обозначение состояний	Обозначение переходов
σ^*	Разрыхляющая локализованная МО относительно высокой энергии. Распределение электронной плотности на такой МО характеризуется цилиндрической симметрией относительно оси, связывающей два атома, и наличием одной узловой плоскости, перпендикулярной этой оси	$\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \delta^*$
π, π^*	Делокализованная связывающая (π) и разрыхляющая (π^*) МО, имеющие узловую плоскость, которая проходит через ядра атомов	—
n	Несвязывающая МО, локализованная на гетероатоме (N, O, S и др.) и образованная атомной или гибридной орбиталью соответствующего гетероатома. Аналогичной разрыхляющей орбитали нет	$n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \delta^*$
<i>Номенклатура по симметрии</i>		
A	Симметричные относительно оси сравнения невырожденные состояния	—
B	Антисимметричные относительно оси сравнения невырожденные состояния	
E	Дважды вырожденные электронные состояния	Переходы между состояниями подчиняются правилам отбора
T	Трижды вырожденные электронные состояния	
Индекс 1	Симметричное состояние (относительно оси C ₂ , перпендикулярной оси сравнения, либо относительно σ_v)	—
Индекс 2	Антисимметричное состояние (относительно оси C ₂ , перпендикулярной оси сравнения, либо относительно σ_v)	
Штрих	Симметричное состояние (относительно плоскости σ_h)	
Двойной штрих	Антисимметричное состояние (относительно плоскости σ_h)	
Индекс g	Симметричное состояние (относительно центра симметрии i)	

Окончание табл. 3.1

Состояние	Обозначение состояний	Обозначение переходов
Индекс i	Антисимметричное состояние (относительно центра симметрии i)	
<i>Номенклатура по Малликену — Рике</i>		
N	Основное состояние (нормальное)	$N \rightarrow V$, переход в пределах одного уровня с несвязывающей орбитали в возбужденное состояние
V	Возбужденное состояние ионного характера	—
Q, R	Высшие возбужденные состояния	$N \rightarrow Q$, переход с локализованной несвязывающей АО N на разрыхляющую МО Q
R	Состояние Ридберга. В нем пространственная протяженность возбужденной МО велика по сравнению с размерами молекулярного скелета. Вследствие этого детали строения молекулярного скелета теряют значения и применима модель обобщенного атома	$N \rightarrow R$, ридберговские переходы из основного состояния N в возбужденное R , с изменением главного квантового числа со связывающей МО на разрыхляющую высокой энергии
I	Триплетные состояния	—
<i>Номенклатура по Платту (применяется к ароматическим соединениям)</i>		
A	Основное состояние	
B	Возбужденные состояния, которые соответствуют наиболее интенсивным переходам	$A \rightarrow B$
C, L	Возбужденные состояния, которые соответствуют частично запрещенным переходам	$A \rightarrow C$ $A \rightarrow L$
<i>Номенклатура по Клару (для ароматических молекул)</i>		
α -Полосы	Соответствуют длинноволновой полосе в спектре бензола, $\epsilon = 10^2 + 10^3$	—
p -Полосы	$\epsilon = 10^3 + 10^5$	
β -Полосы	Ближайший к предыдущему и более высокий по энергии электронный переход $\epsilon \approx 10^5$	

Количество поглощенного молекулами излучения зависит от вероятности перехода электронов из основного состояния в возбужденное. При регистрации спектров вместо молярного поглощения ϵ используют $\lg(\epsilon)$. Это позволяет более наглядно представить широкий диапазон интенсивностей поглощенного излучения.

Кроме того, в спектроскопии широко используется физическая величина, называемая **силой осциллятора**. Сила осциллятора выражает интенсивность перехода. Она представляет собой отношение интенсивности перехода к интенсивности излучения осциллятора — электрона. Из квантовой электродинамики следует, что в идеальной системе электрон обладает силой осциллятора, равной единице.

Силы осциллятора рассчитываются по формуле

$$f = 4\epsilon_0 m h \nu B / e^2, \quad (3.3)$$

где B — коэффициент Эйнштейна, $B = d^2 / (6\epsilon_0 h^2)$, где d — дипольный момент перехода.

Силу осциллятора находят по молярному коэффициенту экстинкции:

$$f_{G \rightarrow A} = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot F \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu, \quad (3.4)$$

где $\int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu$ — молярный коэффициент экстинкции, равный площади соответствующей полосы для определенного электронного перехода; F — поправочный коэффициент, учитывающий влияние растворителя и показатель преломления среды; ν — волновое число полосы поглощения.

Сила осциллятора зависит от дипольного момента перехода $Q_{G \rightarrow A}$. Это связано с тем, что при переходе электрона с молекулярной орбитали основного состояния на возбужденную орбиталь происходят изменение полярности молекулы и перераспределение заряда.

Момент перехода является векторной величиной, которую можно разложить на проекции по трем координатам:

$$Q_{G \rightarrow A} = Q_{x,G \rightarrow A} + Q_{y,G \rightarrow A} + Q_{z,G \rightarrow A}.$$

По определению момент перехода выражается формулой (интегрирование проводят по всему объему)

$$Q_{G \rightarrow A} = \int \psi_G R \psi_A d\tau,$$

где ψ_G — волновая функция основного состояния; ψ_A — волновая функция возбужденного состояния; R — оператор дипольного момента:

$$R = e \sum_i r_i = R_x + R_y + R_z,$$

где $r_i = x_i + y_i + z_i$ представляет собой оператор дипольного момента для i -го электрона.

Квадрат момента перехода $Q_{G \rightarrow A}^2$ именуется *силой диполя*, и эта величина пропорциональна силе осциллятора θ . Но важно отметить, что переход электронов зависит от симметрии молекул и возможен только тогда, если один из компонентов момента перехода $Q_{x,G \rightarrow A}$, $Q_{y,G \rightarrow A}$ или $Q_{z,G \rightarrow A}$ не равен нулю. Если все три компонента момента перехода отличаются от нуля, переход запрещен, при $Q \neq 0$ переход возможен.

Коэффициенты Эйнштейна связаны с дипольными моментами перехода R_{ij} :

$$A_{21} = \frac{8g_1}{g_2c^3} h\nu^3 \pi B_{12} = 64 \frac{\pi^4 \nu^3}{3g_2 h c^3} |R_{12}|^2.$$

Закономерности, устанавливающие, когда переход разрешен, а когда запрещен, называют *правилами отбора*. Спиновый отбор означает, что запрещены электронные переходы между состояниями, характеризующиеся разной спиновой мультиплетностью, а маловероятные переходы обладают малой интенсивностью. Поэтому в спектрах молярный коэффициент поглощения таких переходов мал — порядка 10^{-3} .

В некоторых случаях можно наблюдать хотя и малоинтенсивные, но запрещенные по спину переходы. Низкая интенсивность объясняется спин-орбитальной связью.

В зависимости от заместителей в молекуле донорного или акцепторного типа, а также растворителей в спектрах наблюдается красное смещение (батохромный сдвиг) или смещение коротковолновой области (гипсохромный сдвиг). Кроме того, наблюдаются явления гиперхромии, которое заключается в увеличении интенсивности поглощения, а также гипохромии — уменьшение интенсивности поглощения.

Рассмотрим связь электронных переходов со строением органических молекул. В молекулах, содержащих систему π -электронов энергия возбуждения электронов снижается. При этом полосы поглощения, обусловленные переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, называются K -полосами. Эти полосы имеют значительную интенсивность.

Переход молекулы с сопряженными двойными связями в возбужденное состояние приводит к ее поляризации и изменению дипольного момента. Введение в такую молекулу донорных или акцепторных заместителей изменяет спектр. К электронодонорным заместителям относятся фенильные, amino-, гидроксигруппы и др., к электроноакцепторным — нитрогруппа NO_2 , ни-

трозогруппа N=O, карбонильная группа C=O и тому подобные заместители.

В параграфе 1.10 мы приводили общие сведения о переходах согласно теории МО и методах их расчетов. Здесь мы рассмотрим эти переходы с позиции эксперимента и теории строения органических соединений более подробно.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$. Для алканов и циклоалканов в которых имеются только σ -МО, наблюдаются только переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Эти переходы требуют больших затрат энергии на возбуждение молекул по сравнению с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$. Поэтому в эксперименте соответствующие полосы регистрируются в вакуумной УФ-области между 100 и 200 нм. Исследуемое вещество должно находиться в газообразном состоянии, а для эксперимента требуется вакуумная спектроскопическая техника. Примеры таких соединений — углеводороды ряда алканов. УФ-область не обладает чувствительностью для органов зрения человека, поэтому такие соединения воспринимаются как бесцветные.

$n \rightarrow \sigma^*$. Насыщенные молекулы, содержащие гетероатомы со свободными электронными парами, например вода, ацетон, метанол, этанол, высшие спирты и эфиры и т. д., обнаруживают переходы $n \rightarrow \sigma^*$ уже немного выше 200 нм. Эти соединения бесцветны. Подобные соединения применяются как оптически прозрачные среды-растворители. Регистрация спектров этих соединений в обычном варианте электронной спектроскопии не проводится, необходима специальная техника.

$\pi \rightarrow \pi^*$. Во всех молекулах, имеющих π -электронную систему связей, могут быть возбуждены переходы $\pi \rightarrow \pi^*$. При этом электрон с одной из связывающих π -МО перемещается на разрыхляющую π^* -МО. При значительной протяженности π -электронной структуры энергия этих переходов обуславливает поглощение в видимой области спектра, и соединения становятся окрашенными. Это характерно для ароматических и гетероциклических соединений, полициклических ароматических углеводородов, полиенов, полиинов, органических красителей, фуллеренов. Полосы таких переходов регистрируются на стандартных одно- и двухлучевых спектрометрах с обычной дифракционной решеткой.

$n \rightarrow \pi^*$. В ненасыщенных молекулах, содержащих гетероатомы, кроме переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ возможны переходы $n \rightarrow \pi^*$. Они соответствуют перемещению электрона с несвязывающей атомной или гибридной орбитали (n -орбитали, локализованной на гетероатоме O, N, S и др.) на разрыхляющую π^* -МО π -электронной системы. Типичными классами веществ, для которых наблюдаются эти переходы, являются насыщенные и ароматические кетоны и альдегиды и соответствующие эфиры. Так, в спектрах насыщенных альдегидов и кетонов переход $n \rightarrow \pi^*$ можно обнаружить как длинноволновую

малоинтенсивную полосу между 270 и 300 нм ($\epsilon < 20$), для α,β -ненасыщенных карбонильных соединений характерен переход $n \rightarrow \pi^*$ в области 300—350 нм, и они выглядят бесцветными. Если макромолекулы поглощают в видимой части спектра (400—700 нм), то вещество кажется окрашенным. Такие переходы характерны для полициклических углеводов и азотсодержащих соединений, к которым относятся красители. Для регистрации переходов $n \rightarrow \pi^*$ не требуется специальная техника.

3.2. Природа электронных спектров поглощения

Спектр поглощения характеризует зависимость поглощающей способности вещества от длины волны (λ), волнового числа (ν) или энергии (E) падающего света. *Электронные спектры поглощения* получаются при прохождении излучения с непрерывным спектром в веществе за счет избирательного поглощения электромагнитной энергии при определенных длинах волн. Электронные спектры поглощения возникают в результате перемещение электронов из основного в возбужденное состояние. Эти спектры регистрируются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (120—1200 нм). В табл. 3.2 приведены соотношения между различными единицами волновых характеристик.

Таблица 3.2

Соотношения между различными единицами волновых характеристик

—	ν , см ⁻¹	кДж/моль	E , эВ	λ , нм
ν , см ⁻¹	1	$1,1962 \cdot 10^{-2}$	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	$10^7/\nu$
E , кДж/моль	83,598	1	$1,0364 \cdot 10^{-2}$	$1,1962 \cdot 10^5$
E , эВ	8065,8	96,48	1	$1239,8/E$
λ , нм	$10^7/\lambda$	$1,1962 \cdot 10^5/\lambda$	$1239,8/\lambda$	1

Учитывая, что 1 нм \approx 1240 эВ и 1 эВ = 96,485 кДж/моль, можем определить энергии переходов для диапазона 120—1200 нм, которые составляют 10,33—1,03 эВ (717,78—99,38 кДж/моль). Более подробная информация по связи различных шкал спектра приведена в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Длины волн, волновые числа и энергии фотонов

λ , нм	ν , см ⁻¹	E		λ , нм	ν , см ⁻¹	E	
		кДж/моль	эВ			кДж/моль	эВ
100	10000	1196	12,40	550	18181	217	2,25
150	66667	797	8,27	600	16667	199	2,07

λ, нм	ν, см ⁻¹	E		λ, нм	ν, см ⁻¹	E	
		кДж/моль	эВ			кДж/моль	эВ
200	50000	598	6,20	650	15385	184	1,91
250	40000	478	4,96	700	14286	171	1,77
300	33333	399	4,13	750	13333	159	1,65
350	28571	342	3,54	800	12500	150	1,55
400	25000	299	3,10	850	11765	141	1,46
450	22222	266	2,76	900	11111	133	1,38
500	20000	239	2,48	1000	10000	120	1,24

При поглощении энергии в таком диапазоне изменяется характер колебательных и вращательных движений молекулярных группировок, поэтому спектры состоят уширяются и полосы перекрываются друг с другом. Важнейшими характеристиками спектра, позволяющими идентифицировать соединения, являются положение полос на шкале длин волн и их интенсивность. Эти характеристики спектров определяются разностями энергий основных и возбужденных состояний и вероятностями переходов. Как уже отмечалось, интенсивность полос в спектре характеризует вероятность электронного перехода из основного состояния в возбужденное. В качестве меры интенсивности поглощения используют экспериментально определенные молярные коэффициенты ϵ или силу осциллятора θ (безразмерную величину).

Отдельные области поглощения излучения молекулами называются полосами, сигналами или резонансными пиками. Коэффициент экстинкции в области максимума ϵ_{\max} достаточно хорошо характеризует интенсивность ультрафиолетовой и инфракрасной резонансных полос для большинства качественных целей.

Как известно, интенсивность линий или полос в спектрах поглощения и испускания определяется не только вероятностью переходов между уровнями энергии, но и заселенностью уровней. Согласно закону Больцмана, показывающему распределение частиц по уровням энергии в условиях теплового равновесия, число частиц на i -м уровне с энергией E_i описывается распределением вида

$$n_i = g \cdot N \cdot e^{-E_i/(k_B T)},$$

где N — общее число частиц; g — кратность вырождения; E_i — энергия уровня; k_B — постоянная Больцмана, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура, К.

Населенность уровней энергии подчиняется больцмановскому распределению:

$$n_v = n_0 e^{-\frac{E_v}{k_B T}}.$$

Здесь n_v — число частиц на колебательном уровне, характеризующимся колебательным квантовым числом v ; n_0 — число молекул на нулевом уровне энергии.

Поскольку атомы в молекулах совершают вращательные и колебательные движения, то они накладываются на электронные переходы в молекулах. Полную энергию молекулы можно представить в виде суммы энергий различных движений, например в виде суммы энергий вращательных, колебательных и электронных состояний:

$$\Delta E_{\text{полн}} = \Delta E_{\text{эл}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}}, \quad (3.5)$$

где соответствующие энергии находятся в интервалах:

$$E_{\text{эл}} = 10^5 \div 10^7 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{\text{кол}} = 10^3 \div 10^5 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{\text{вр}} = 10 \div 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Тонкая структура энергии переходов в соответствии с формулой (3.5) показана на рис. 3.2.

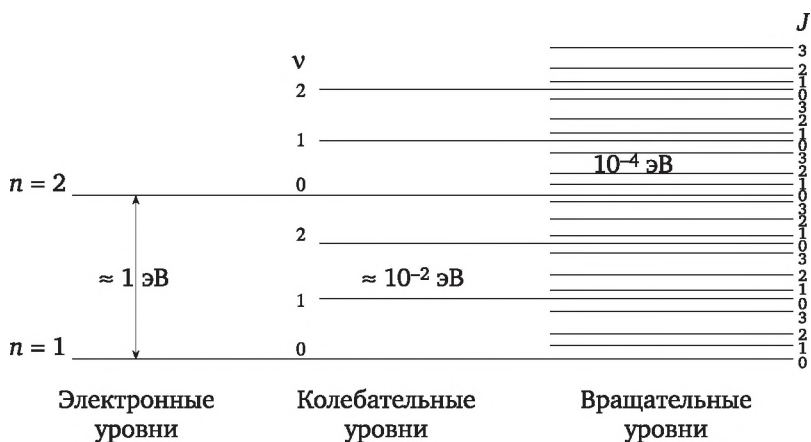


Рис. 3.2. Тонкая структура энергетических уровней

Из приведенных данных следует, что $E_{\text{эл}} > E_{\text{кол}} > E_{\text{вр}}$. Такое значительное различие в величине энергий определяет тонкую структуру энергетических уровней и спектров молекул. Кроме того, от-

сюда следует влияние конденсированной среды на спектры. В газах существует поступательное движение молекул. В жидкостях поступательные движения затруднены и молекулы совершают колебательные и вращательные движения. В твердых телах реализуются колебательные движения, значит, вращательная структура в твердых телах слабо проявляется.

Как уже отмечалось, согласно приближению Борна — Оппенгеймера (адиабатическое приближение) скорость тяжелых ядер во много раз меньше скорости легких электронов, поэтому движение электронов в молекуле в каждый данный момент можно рассматривать, считая ядра неподвижными. Таким образом, медленная ядерная подсистема не успевает следовать за более быстрой системой электронов. Приближение Борна — Оппенгеймера имеет следствие для спектроскопии. Согласно известному в спектроскопии принципу Франка — Кондона электронный переход в молекуле происходит очень быстро. Поэтому за малое время колеблющаяся молекула не может заметно изменить координаты ядер. Это дает возможность, используя электронную спектроскопию, изучать структуру стабильных молекул и наночастиц.

При поглощении или испускании видимого или ультрафиолетового излучения изменяется электронная энергия молекулы. Электронные состояния определяются электронной энергией ($E_{эл}$) и характером распределения зарядов молекулы.

3.3. Применение электронной феноменологической спектроскопии для изучения свойств молекул и наночастиц

Электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС), разработанная в последние годы, решает обратную задачу спектроскопии — определение свойств и электронного строения вещества по его спектрам без выделения при этом отдельных характеристических полос спектра. Разные аспекты применения этого раздела спектроскопии в различных приложениях содержатся в обзорах и монографиях¹. Рассмотрим особенности феноменологического подхода к электронным спектрам.

¹ Dolomatov M. Yu., Mukaeva G. R., Shulyakovskaya D. O. Electron phenomenological spectroscopy and its application in investigating complex substances in chemistry, nanotechnology and medicine // Journal of Materials Science and Engineering B. 2013. Vol. 3. № 3. P. 183—199; Калашченко Н. В., Доломатов М. Ю., Дезорцев С. В. Электронная феноменологическая спектроскопия крови человека в норме и патологии. Теория и практические аспекты. М. : Интер, 2010; Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А., Латыпов К. Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине. Ч. 1. Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц. Уфа : РИЦ БашГУ, 2019; Dolomatov M. Color

1. В спектрах соединений и их смесей не выделяются отдельные полосы, при этом спектр изучается как единое и неделимое целое. Таким образом, вещество исследуется как единая квантовая система, взаимодействующая с излучением (квантовый континуум).

2. Так как квантовый континуум характеризует всю электронную систему в целом, то изучаются различные интегральные показатели сигналов электронных спектров. К таким показателям относятся, например, интегральные коэффициенты поглощения, отражения и рассеяния света. Кроме того, исследуются интегральные силы осцилляторов, интегральные автокорреляционные функции, свертки сигнала, цветовые характеристики и т. д.

Многочисленными экспериментами установлено, что эти общесистемные характеристики, выражаемые через интегральные преобразования сигналов, отражают различные физико-химические свойства (ФХС) вещества (эффект «спектр — свойства»). В частности, исследования показывают существование физических эффектов связи энергий ионизации, сродства к электрону и других характеристик электронной структуры атомов, молекул и наночастиц с интегральными параметрами их электронных спектров.

3. Поэтому оптические спектры могут быть применены для определения ФХС веществ. Это становится ясным, потому что, с одной стороны, от электронного строения молекул зависят все ФХС, с другой — электронный спектр молекул также обусловлен электронным строением.

4. Феноменологический подход к спектрам соответствует пространственному в химии дескрипторному методу. Сущность такой феноменологической методологии состоит в определении взаимосвязи ФХС и структурных или квантовых характеристик молекул, так называемых дескрипторов.

В основе принципа «спектр — свойства» лежит связь интегральных спектральных дескрипторов, описывающих спектр, со всеми свойствами вещества:

$$Z = \Phi(I), \quad (3.6)$$

detection : Monography. Chapter. New results in the theory and practical application of color. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84832> INTECH 2019; Доломатов М. Ю. и др. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения. 2019. № 1. С. 1—13; Доломатов М. Ю., Латыпов К. Ф. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области // Электромагнитные волны и электронные системы. 2017. Т. 22. № 2. С. 54—60; Латыпов К. Ф., Доломатов М. Ю. Определение потенциала ионизации гетероциклических молекул по оптическим спектрам поглощения электромагнитного излучения в видимой и УФ области // Фотоника. 2017. № 4. С. 78—82; Доломатов М. Ю. Исследования сложных углеводородных систем // Neftegaz.ru. 2018. № 3. С. 26—32.

где Z — n -мерный вектор, включающий множество свойств вещества; I — интегральный спектральный дескриптор (ИСД). Зависимость (3.6) в общем случае нелинейная, а в квазилинейном приближении имеет вид

$$\Delta Z = \gamma \Delta I, \quad (3.7)$$

где Z — равновесное физико-химическое свойство системы, поглощающей излучение в единицах измерения свойств; γ — коэффициент, зависящий от класса исследуемых веществ.

Интегральные спектральные дескрипторы являются описательными характеристиками спектра, включающими ближнюю УФ и видимую области в диапазоне частот от $1,5 \cdot 10^{15}$ Гц (200 нм) до $4 \cdot 10^{14}$ Гц (780 нм), и обладают высокой дискриминирующей способностью, поэтому чувствительны к изменению электронной структуры веществ.

ИСД подразделяются следующим образом (рис. 3.3):

- аддитивные, к которым относятся интегральные силы осцилляторов (ИСО);
- мультипликативные — интегральные автокорреляционные параметры (ИПАКФ) спектра, интегральные параметры свертки;
- цветовые характеристики оптических спектров, которые имеют смысл только в видимой области спектров.

Опишем основные спектроскопические дескрипторы более подробно.

3.3.1. Применение интегральной силы осциллятора и связанных с ней дескрипторов для определения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул

В последние десятилетия для определения и расчета важнейшей характеристики молекул органических соединений — потенциала ионизации (ПИ) — широко применяются различные методы, в частности фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) и квантовые расчеты. Методы ФЭС не всегда подходят к сложным многокомпонентным веществам. ФЭС основана на исследовании энергии электронов фотоэффекта, которые выбиваются из вещества жестким УФ или рентгеновским излучением. Жесткое ионизирующее излучение разрушает молекулярную структуру метастабильных веществ. Кроме того методы ФЭС требуют дорогостоящее сложное в эксплуатации оборудование и недоступны многим научным и учебным лабораториям.

Методы квантовой химии дают большие погрешности в расчетах энергии молекулярной орбиталей в многоэлектронных молекулярных системах, потому что не в полной мере учитывают энергии электронных корреляций (см. гл. 1).

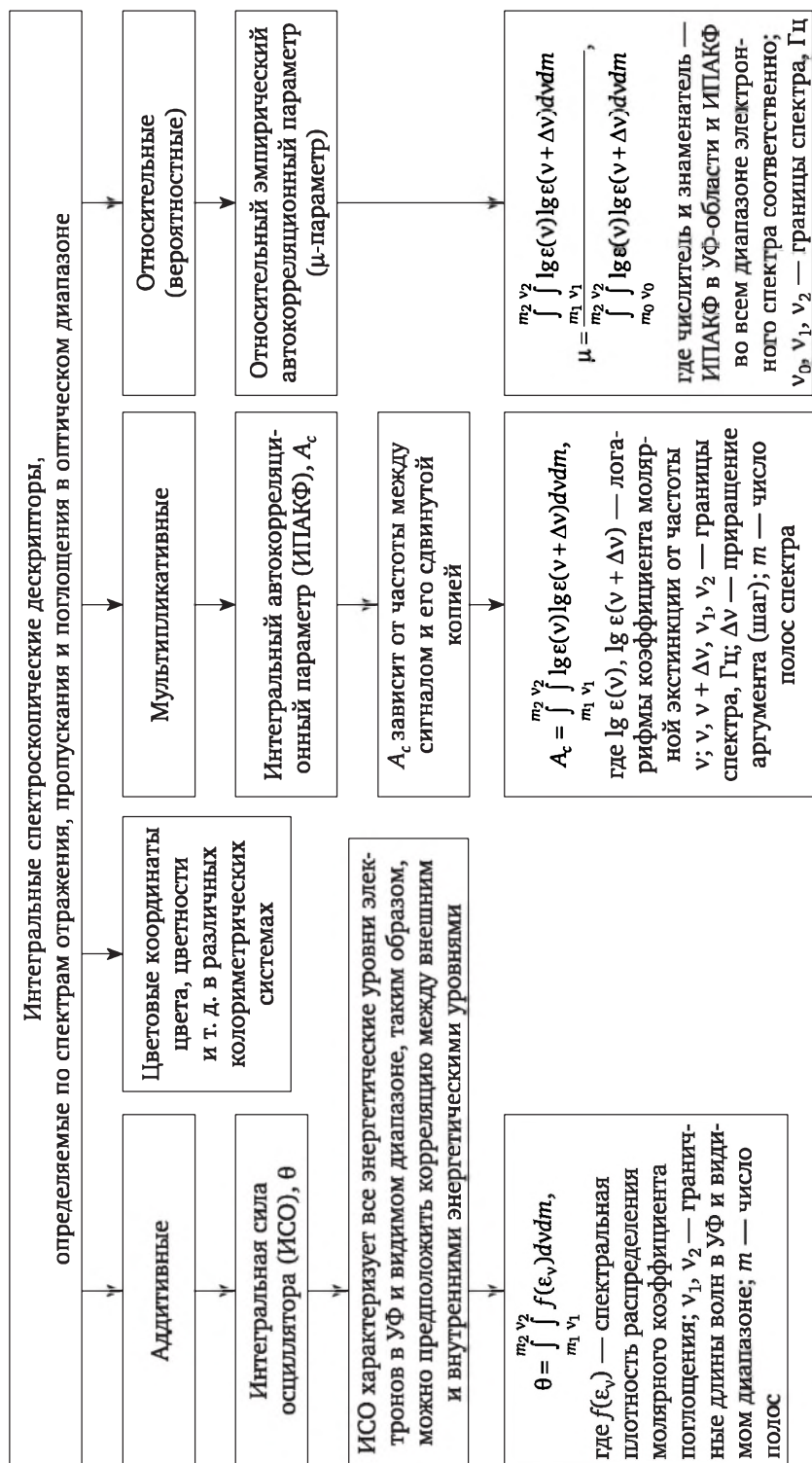


Рис. 3.3. Классификация основных спектроскопических дескрипторов

Способы определения СЭ, в частности методы фотоотрыва, электронного удара, полярографический метод и т. д., характеризуются плохой воспроизводимостью экспериментальных результатов. Поэтому разработка методов оценки ПИ и СЭ остается важной задачей. Решение данной проблемы может быть получено на основе дескрипторного подхода, который заключается в получении зависимостей между ПИ и СЭ и интегральными спектральными дескрипторами, например интегральной силой осциллятора и т. д.

В ранее проведенных работах была предложена интегральная характеристика, определяемая без разделения полос, так называемый, тета-интеграл или интегральная сила осцилляторов (ИСО). Для всех полос поглощения в частотной шкале эта величина равна сумме ИСО отдельных полос.

ИСО одной полосы определяется по известной из спектроскопии формуле, которая следует из (3.3) и (3.4):

$$f_{ij} = \int_{\nu_i}^{\nu_j} \epsilon(\nu) d\nu = B_{ij} \rho(\nu) N_i h \nu_{ij}, \quad (3.8)$$

где ν — частота поглощения, Гц; f_{ij} — сила осциллятора при переходе с уровня i на j ; N_i — число молекул на уровне, с которого совершается переход; h — постоянная Планка; $\rho(\nu)$ — плотность излучения абсолютно черного тела.

Вероятность поглощения $B_{ij}(\nu)$ определяется по формуле

$$B_{ij} = \frac{\pi e^2}{3 h m_e \nu} f_{ij}(\nu), \quad (3.9)$$

где m_e — масса электрона, $0,5109989461 \cdot 10^{-6}$ эВ; e — заряд электрона, $-1,6021766208(98) \cdot 10^{-19}$ Кл.

Известен также интеграл Кравца (1912 г.), который связывает силу осциллятора перехода с коэффициентом поглощения рассматриваемого перехода:

$$f_{ij} = \frac{1}{N_a} \frac{3 c m_e}{\pi e^2} \int \epsilon(\nu)_{ij} d\nu, \quad (3.10)$$

где $\epsilon(\nu)$ — коэффициент молярного поглощения, $10^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, откуда для отдельной линии или полосы спектра из (3.10) имеем:

$$\frac{\pi e^2 N_a}{3 c m_e} f_{ij} = \int \epsilon(\nu)_{ij} d\nu, \quad (3.11)$$

Для всего спектра сумма полос поглощения равна сумме сил осцилляторов отдельных полос. Просуммировав (3.11) по всем полосам, имеем:

$$\frac{\pi e^2 N_a}{3 c m_e} \sum_n f_{ij} = \sum_n \int \epsilon(\nu)_{ij} d\nu. \quad (3.12)$$

Для непрерывного спектра имеем новую физическую величину — интегральное молярное поглощение:

$$\int \int_{\lambda n} \epsilon(v)_{ij} dv dn = \frac{\pi e^2 N_a}{3cm_e} \int f_{ij} dn. \quad (3.13)$$

θ_k — нелогарифмическая ИСО, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$, физический смысл которой заключается в характеристике объема молекул, взаимодействующих со светом; $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения, $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (или $\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$);

Таким образом, характеристика интегральной поглощенной энергии электромагнитного излучения — интегральное молярное поглощение в оптических спектрах — пропорционально ИСО всех электронных переходов и, в отличие от безразмерной силы осциллятора, имеет размерность $10^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. В дальнейшем для обозначения этой характеристики мы будем использовать обозначение ИСО, поскольку она уже используется в научно-технических источниках.

Спектральный дескриптор ИСО — это интегральный параметр, объединяющий все полосы поглощения электронного спектра. Для всех полос поглощения в частотной шкале эта величина равна сумме ИСО отдельных полос.

Эксперименты подтверждают связь (3.6) между ФХС и интегральной способностью поглощать излучение в широком диапазоне частот или длин волн, в том числе эффекты, связывающие потенциалы ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) атомов и молекул с интегральными силами осцилляторов в видимой и УФ-области.

Частным случаем (3.6) являются соотношения между энергией ионизации и сродством к электрону и интегральной силой осцилляторов (ИСО). Зависимости имеют следующий вид:

$$E_{\text{ВЗМО}} = \alpha_1 + \alpha_2 \theta, \quad (3.13)$$

$$E_{\text{НСМО}} = \beta_1 + \beta_2 \theta, \quad (3.14)$$

где $E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$ — энергии граничных молекулярных орбиталей, эВ; α_1 , α_2 , β_1 , β_2 — эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные в данном гомологическом ряду, соответственно эВ, эВ·моль·м⁻³.

Интегральная логарифмическая сила осциллятора. Исследованием большого числа спектров установлено, что наилучшим образом логарифмическая интегральная сила осциллятора (ЛФ ИСО) более точно, чем (3.13) и (3.14), передает вертикальные ПИ и СЭ органических соединений.

ЛФ ИСО представляет собой площадь под спектральной прямой, выражаемую через логарифмический молярный коэффициент экс-

тинкции и длину волны (частоту) для видимых и (или) УФ спектральных полос:

$$\theta_{lg\epsilon} = \int \int_n \int_{\lambda} \lg(\epsilon(\lambda)) d\lambda dn,$$

где $\theta_{lg\epsilon}$ — логарифмическая ИСО, характеризующая масштаб квантовой системы, нм; $\epsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения, $10^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; λ — длины волн, определяющие границы спектра поглощения в УФ и (или) видимой областях, нм; n — число полос в спектре молекул.

Эмпирические зависимости для ПИ и СЭ имеют вид:

$$IP = \alpha_1 + \alpha_2 \theta_{lg\epsilon}, \quad (3.15)$$

$$EA = \beta_1 + \beta_2 \theta_{lg\epsilon}, \quad (3.16)$$

где IP — потенциал ионизации; EA — сродство к электрону; α_1 , β_1 , α_2 , β_2 — эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные для близких по химической природе соединений. Размерности: α_1 , β_1 — эВ, α_2 , β_2 — эВ/нм.

На практике ЛФ ИСО $\theta_{lg\epsilon}$ вычисляется обработкой спектра численным методом трапеций:

$$\theta_{lg\epsilon} = \int_{n_1}^{n_2} \int_{\lambda_0}^{\lambda_N} \lg \epsilon(\lambda) d\lambda dn \approx \frac{\lambda_N - \lambda_0}{k} \left(\frac{\lg \epsilon_0 + \lg \epsilon_N}{2} + \lg \epsilon_1 + \dots + \lg \epsilon_{N-1} \right), \quad (3.17)$$

где λ_0 , λ_N — границы спектра, нм; N — число исследуемых точек спектра в области поглощения излучения; n — число полос в спектре.

Коэффициенты и статистические характеристики зависимостей (3.15) и (3.16) для различных гомологических рядов и классов органических молекул, представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Коэффициенты уравнений зависимостей характеристик ПИ и СЭ от ЛФ ИСО в гомологических рядах органических соединений

Гомологический ряд	Граничные МО	Коэффициенты корреляционных уравнений		Статистические характеристики		
		α_2 или β_2 , эВ·нм ⁻¹	α_1 или β_1 , эВ	Коэффициент корреляции	Среднее квадратичное отклонение	Коэффициент вариации
Тиолы	$E_{ВЗМО}$	-0,0017	9,2890	0,95	0,05	0,16
	$E_{НСМО}$	0,0025	-0,5034	0,89	0,12	18,76

Гомологический ряд	Граничные МО	Коэффициенты корреляционных уравнений		Статистические характеристики		
		α_2 или β_2 , эВ·нм ⁻¹	α_1 или β_1 , эВ	Коэффициент корреляции	Среднее квадратичное отклонение	Коэффициент вариации
Ненасыщенные циклические сульфиды	$E_{ВЗМО}$	0,0024	9,7041	0,93	0,14	0,49
	$E_{НСМО}$	0,0017	−0,0512	0,92	0,07	5,21
Ароматические соединения	$E_{ВЗМО}$	−0,0024	9,495	0,85	0,49	0,04
	$E_{НСМО}$	0,0010	0,110	0,85	0,16	0,04
Азотсодержащие соединения	$E_{ВЗМО}$	0,0025	10,110	0,88	0,22	2,46
Хиноны	$E_{ВЗМО}$	0,0026	11,450	0,95	—	2,96
Полициклические кислородсодержащие соединения	$E_{ВЗМО}$	0,0032	10,600	0,92	—	3,43
Органические спирты и оксисоединения	$E_{ВЗМО}$	0,00169	9,340	0,93	—	1,43
Кислородсодержащие соединения	$E_{НСМО}$	0,0012	−0,250	0,92	—	25,23
Ацетоксиантрохиноны	$E_{ВЗМО}$	−0,0063	11,809	0,97	0,11	1,34

В табл. 3.5 и 3.6 приведены данные по применению закономерностей (3.15) и (3.16) к полициклическим ароматическим углеводородам, которые являются органическими полупроводниками. Как следует из приведенных результатов, закономерности линейные, так как коэффициент корреляции достигает значений 0,91—0,94. Как следует из приведенных таблиц, критерий Фишера превышает табличное значение (при доверительной вероятности 0,95), следовательно, наблюдаемые взаимосвязи (3.15)—(3.16) являются неслучайными.

Применение критерия Фишера требует пояснений. Критерий Фишера принято вычислять по следующему алгоритму.

1. Вычисляют дисперсии относительно среднего значения функции отклика (по экспериментальным данным):

$$S_{j_3}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_{j_3} - \bar{Y}_3)^2}{N - 1},$$

где Y_{j_3} , \bar{Y}_3 — наблюдаемое и среднее арифметическое значения экспериментальной функции для всех точек.

Таблица 3.5

Результаты исследования зависимости потенциала ионизации органических полициклических полупроводников и ЛФ ИСО

Интегральная характеристика	Коэффициенты зависимости (3.15)		Коэффициент корреляции R	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Критерий Фишера $F_{\text{расч}}$	Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл}}$
	α_1	α_2					
$\theta_{\text{иге}}$, УФ и видимая области	13,543	-0,974	0,94	0,09	1,25	4,83	1,49
$\theta_{\text{иге}}$, видимая область	9,7121	-0,457	0,94	0,08	1,12	4,59	1,49

Таблица 3.6

Результаты исследования корреляционной связи сродства к электрону органических полициклических полупроводников и ЛФ ИСО

Интегральная характеристика	Коэффициенты зависимости (3.16)		Коэффициент корреляции R	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Критерий Фишера $F_{\text{расч}}$	Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл}}$
	β_1	β_2					
$\theta_{\text{иге}}$, УФ и видимая области	-3,2214	0,6244	0,91	0,06	6,39	1,98	1,49
$\theta_{\text{иге}}$, видимая область	-0,7493	0,2906	0,92	0,06	6,57	1,92	1,49

2. Рассчитывают дисперсию, характеризующую отклонение экспериментальных точек от найденных по уравнению регрессии:

$$S_{\text{тп}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i3} - Y_p(i))^2}{f},$$

где $f = N - Z$ — число степеней свободы (число опытов минус число коэффициентов в уравнении регрессии).

3. Вычисляют опытное значение величины отношения дисперсий (критерий Фишера):

$$F_p = \frac{S_{r3}^2}{S_{rp}^2},$$

которое сравнивают с табличным. Должно выполняться следующее условие: $F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$. Если условие выполняется, то признается статистическая зависимость уравнения в целом и адекватность модели¹.

Относительная ИСО. Для относительной характеристики интенсивности поглощения в различных областях спектра в качестве ИСД предложен дескриптор относительной ЛФ ИСО, обозначенный $\mu_{\text{лге}}$. Этот дескриптор представлен в виде отношения интегральных логарифмических молярных показателей поглощения в видимой и УФ областях спектра. Исходя из математического смысла логарифма как характеристики порядка величины можно предположить, что физический смысл $\mu_{\text{лге}}$ заключается в характеристике масштабов квантовой системы, взаимодействующей с излучением в видимой и УФ областях электромагнитного спектра:

$$\mu_{\text{лге}} = \frac{\theta_{\text{лге, вид}}}{\theta_{\text{лге, УФ}}} = \frac{\int_{380}^{780} \lg \varepsilon(\lambda) d\lambda dm}{\int_{280}^{380} \lg \varepsilon(\lambda) d\lambda dm}. \quad (3.18)$$

Эта относительная характеристика была впервые введена в исследованиях для оценки характеристик донорно-акцепторной способности полициклических ароматических углеводородов.

Э. А. Ковалевой и Н. Х. Паймурзиной² были проведены эксперименты, в которых показана эффективность определения дескрипторов (ИСО и фактора относительного масштаба) для определения ПИ и СЭ на примере большого числа полициклических ароматических углеводородов. ПИ и СЭ были рассчитаны методом *DFT*, а ИСД определены по спектрам. Отдельные результаты исследований приведены в табл. 3.5—3.8 и на рис. 3.4, 3.5.

Таблица 3.7

Результаты исследования зависимости потенциала ионизации органических полициклических полупроводников от относительной ЛФ ИСО

Интегральная характеристика	Коэффициенты зависимости (3.15)		Коэффициент корреляции <i>R</i>	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Критерий Фишера $F_{\text{расч}}$	Табличное значение критерия Фишера $F_{\text{табл}}$
	α_1	α_2					
$\mu_{\text{лге}}$	6,9594	−0,445	0,94	0,08	1,11	4,54	1,49

¹ Гильмутдинов Р. З., Гузаирова Г. Р. Эконометрика : учеб. пособие. Уфа : БИСТ БФ, 2015.

² Паймурзина Н. Х. и др. Феноменологический подход к математическому анализу электронных спектров органических полупроводников // Нанотехнология XXI века. Разработка и применение. 2016. Т. 8. № 4. С. 43—48.

Таблица 3.8

Результаты исследования корреляционной связи сродства к электрону органических полициклических полупроводников от относительной ЛФ ИСО

Инте- гральная характери- стика	Коэффици- енты зависи- мости (3.16)		Коэффициент корреляции R	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	Критерий Фишера $F_{расч}$	Табличное значение кри- терия Фишера $F_{табл}$
	β_1	β_2					
μ_{Ige}	1,0008	0,2815	0,92	0,06	6,38	1,92	1,49



Рис. 3.4. Зависимость потенциала ионизации (а) и сродства к электрону (б) полициклических органических полупроводников от интегральной логарифмической ИСО в УФ и видимой области

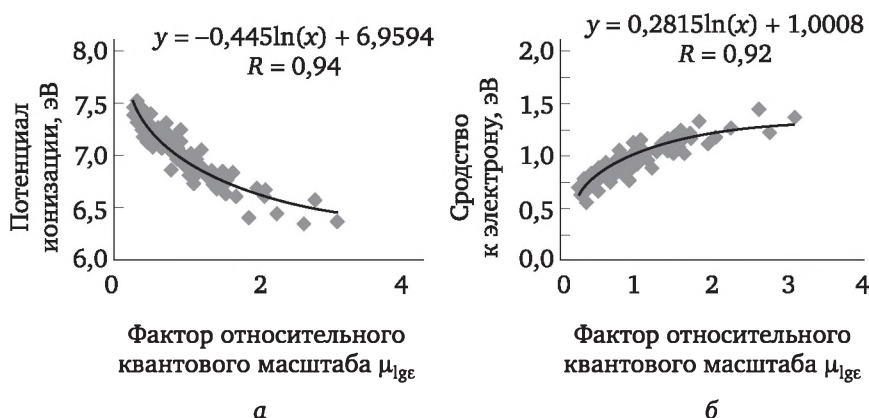


Рис. 3.5. Зависимость потенциала ионизации (а) и сродства к электрону (б) полициклических органических полупроводников от фактора относительно квантового масштаба

Результаты свидетельствуют о выполнении соотношений (3.15) и (3.16) для группы из 70 полициклических полупроводников различных классов. Согласно табл. 3.5, 3.7 зависимости фактора относительного квантового масштаба и ПИ и СЭ полициклических полупроводников характеризуются коэффициентами корреляции 0,92—0,94, коэффициентами вариации в пределах [1,11 %; 6,38 %] и стандартными отклонениями в пределах [0,06 эВ; 0,08 эВ]. Как следует из приведенных таблиц, критерий Фишера превышает табличное значение (при доверительной вероятности 0,95), следовательно, наблюдаемые линейные взаимосвязи адекватны.

3.3.2. Автокорреляционные интегральные параметры спектра и их применение для определения потенциала ионизации и сродства к электрону молекул и наночастиц

Для анализа статистических особенностей радиосигналов, а также в оптической спектроскопии¹ для обработки сигналов используют автокорреляционные функции (АКФ). Эти функции показывают взаимосвязь сдвинутых по времени или частоте отдельных сигналов. Это означает, что АКФ можно применять как меру взаимодействия различных электронных состояний, которые проявляются в виде полос в спектрах молекул. Известная формула для АКФ имеет вид

$$\begin{aligned} \text{АКФ} = A(\Delta\omega) &= \int_{T_1}^{T_2} f(\omega) f(\omega + \Delta\omega) d\omega \approx \\ &\approx \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_k(\omega) f_k(\omega + \Delta\omega). \end{aligned}$$

Выражение для спектральной плотности имеет вид производной энергии по частоте:

$$f(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{A(\Delta\omega)}{\Delta\omega}.$$

Для сигналов оптического в видимой и УФ областях спектра АКФ примет вид

$$A_C = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) S(\omega + \Delta\omega) d\omega,$$

где $S(\omega)$, $S(\omega + \Delta\omega)$ — частотные функции распределения интенсивностей поглощения излучения спектре на частотах ω и $\omega + \Delta\omega$ соответственно.

¹ Доломатов М. Ю., Ковалева Э. А. Автокорреляционный анализ спектров поглощения электромагнитного излучения молекулами полициклических соединений в петагерцевой области // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21. № 9. С. 20—23.

Корреляционную функцию можно представить через резонансные частоты отдельных полос согласно теореме Винера — Хинчина:

$$A_C = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega} dF(\omega), \quad F(\omega) = a^2 F_\Omega(\omega),$$

$F_\Omega(\omega)$ — производная функция распределения; a^2 — произвольное положительное число.

Эта формула устанавливает связь между энергетическим спектром резонансов электронных переходов и автокорреляционной функцией.

Поскольку интегрирование проводится в конкретной области спектра, включающего ближнюю УФ и видимую область, то АКФ выражается интегральным дескриптором, который является определенным интегралом и имеет конкретное числовое значение. Обозначим этот дескриптор как интегральный параметр автокорреляционной функции (ИПАКФ):

$$I_A = \int_{\omega_1}^{\omega_2} S(\omega) S(\omega + \Delta\omega) d\omega.$$

Учитывая, что спектр излучения рассматривается в энергетической шкале, перепишем формулу следующим образом:

$$I_A = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_1}^{E_2} S(E) S(E + \Delta E) dE, \quad (3.19)$$

где E — энергия излучения, эВ; \hbar — постоянная Планка.

В качестве ИПАКФ использована свертка в виде основной и запаздывающей логарифмических функций, т. е. $S(E) = \lg \epsilon(E)$. Тогда ИПАКФ I_A представляет собой интегральное преобразование:

$$I_A = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{E_1}^{E_2} \lg \epsilon(E) \lg \epsilon(E + \Delta E) dE.$$

Поскольку ИПАКФ отражает взаимосвязь резонансных электронных состояний, так же как ИСО, поэтому возможно связь этого дескриптора с ПИ и СЭ. Эксперименты, проводимые в последние годы, подтверждают указанное предположение¹. Соответствующие зависимости имеют вид

$$E = \zeta_1 + I_A \cdot \zeta_2, \quad (3.20)$$

где E — ПИ или СЭ, эВ; I_A — ИПАКФ; ζ_1 и ζ_2 — коэффициенты.

¹ Доломатов М. Ю., Латыпов К. Ф. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области // Электромагнитные волны и электронные системы. 2017. Т. 22. № 2. С. 54—60; Латыпов К. Ф., Доломатов М. Ю. Определение потенциала ионизации гетероциклических молекул по оптическим спектрам поглощения электромагнитного излучения в видимой и УФ области // Фотоника. 2017. № 4. С. 78—82.

В табл. 3.9 приведены данные по определению ПИ и СЭ молекул кислородсодержащих соединений по ИПАКФ.

Таблица 3.9

**Эмпирические коэффициенты зависимости первого ПИ, СЭ и ИПАКФ
для гетероатомных конденсированных сред**

Конденсированная гетероатомная среда	Коэффициенты зависимости (3.20)		Коэффициент детерминации R^2	Оценка погрешностей		
	ζ_1 , эВ	$\zeta_2 \cdot 10^{-2}$, безразмерный		Средняя относительная, %	Среднее квадратичное отклонение, эВ	Коэффициент вариации, %
Потенциал ионизации						
Спирты и оксисоединения	9,35	−2,98	0,90	1,07	0,35	3,99
Кетоны и альдегиды	10,65	−4,53	0,85	1,83	0,49	5,20
Полиеновые кислоты	10,75	−4,46	0,99	0,60	0,64	6,82
Пиридины и акридины	10,76	−7,51	0,89	1,90	0,54	6,12
Сродство к электрону						
Спирты и оксисоединения	0,08	1,89	0,88	13,69	0,22	46,68
Кетоны и альдегиды	−0,02	2,68	0,81	16,36	0,29	40,12
Полиеновые кислоты	0,09	2,41	0,97	9,62	0,34	39,86

В исследовании¹ предложен относительный автокорреляционный параметр μ, который характеризует отношение энергии спектра в УФ-области к энергии всего оптического спектра в видимом и УФ диапазонах

$$\mu = \frac{I_{\text{А,УФ}}}{I_{\text{А, вид+УФ}}} = \frac{\int_{\omega_0}^{\omega_1} \lg \epsilon(\omega) \lg \epsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}{\int_{\omega_0}^{\omega_2} \lg \epsilon(\omega) \lg \epsilon(\omega + \Delta\omega) d\omega}, \quad (3.21)$$

¹ Доломатов М. Ю. и др. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 1. С. 1—14.

где числитель — ИПАКФ в УФ области, знаменатель — ИПАКФ в УФ и видимой областях спектра; ω_0 , ω_1 , ω_2 — границы спектра; $\lg \epsilon(\omega)$, $\lg \epsilon(\omega + \Delta\omega)$ — логарифмические молярные показатели поглощения при определенных частотах.

Разработаны методики определения электронных состояний гетероатомных молекул и полициклических органических полупроводников по автокорреляционным интегральным параметрам спектров. Зависимость определения ПИ и СЭ по параметру μ имеет следующий вид:

$$IP = a_1\mu + b_1, \quad (3.22)$$

$$EA = a_2\mu + b_2, \quad (3.23)$$

где $a_1 = 1,68$ эВ; $b_1 = 5,43$ эВ; $a_2 = -1,36$ эВ; $b_2 = 1,88$ эВ.

Из уравнения (3.22) ясно, что с ростом параметра μ значения ПИ увеличиваются.

Результаты определения параметров для полициклических ароматических углеводородов — полупроводников приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Сопоставление значений первого ПИ и СЭ полициклических полупроводников, определенных методом функционала плотности и по относительному автокорреляционному параметру μ

ПАУ	μ	ПИ по методу DFT, эВ	ПИ расчетное, эВ	СЭ по методу DFT, эВ	СЭ расчетное, эВ	Абсолютная ошибка, эВ		Относительная ошибка, %	
						для ПИ	для СЭ	для ПИ	для СЭ
Гексагелицен	0,901	6,97	6,94	0,64	0,66	0,03	0,02	0,48	3,13
1,2-бензтетрацен	0,734	6,53	6,66	0,92	0,89	0,13	0,03	1,95	3,68
1,2-9,10-добензтетрацен	0,765	6,65	6,71	0,85	0,84	0,06	0,01	0,90	0,71
1,2-3,4-7,8-трибензтетрацен	0,823	6,82	6,81	0,78	0,77	0,01	0,01	0,19	1,92
Гексафен	0,745	6,6	6,68	0,88	0,87	0,08	0,01	1,15	1,01
Пентацен	0,404	6,07	6,10	1,3	1,33	0,03	0,03	0,56	2,66
1,2-Бензпентацен	0,503	6,18	6,27	1,23	1,20	0,09	0,03	1,45	2,41
1,2-3,4-8,9-10,11-Тетрабензпентацен	0,600	6,44	6,43	1,1	1,07	0,01	0,03	0,09	2,98
Нафт[2',3':3,4]пирен	0,647	6,7	6,52	1,06	1,00	0,05	0,03	0,73	2,69
3,4-Бензнафт[2'',3'':8,9]пирен	0,472	6,12	6,71	1,3	0,84	0,05	0,02	0,75	1,87

Окончание табл. 3.10

ПАУ	μ	ПИ по методу DFT, эВ	ПИ расчетное, эВ	СЭ по методу DFT, эВ	СЭ расчетное, эВ	Абсолютная ошибка, эВ		Относительная ошибка, %	
						для ПИ	для СЭ	для ПИ	для СЭ
3,4-Бензнафт[2'',3'':9,10]пирен	0,531	6,41	6,20	1,05	1,26	0,05	0,02	0,78	1,67
1,14-4,5-Дибензпентацен	0,765	6,66	6,69	0,86	0,86	0,04	0,02	0,59	2,22
Нафт[1',7':2,14]пентацен	0,460	6,15	5,86	1,28	1,54	0,08	0,06	1,42	3,75
1,2-Бензфенантreno-[9',10':6,7]пирен	0,775	6,73	6,61	0,78	0,92	0,04	0,01	0,57	1,46
1,16-4,5-Дибензгексацен	0,624	6,28	6,58	1,2	0,95	0,01	0,03	0,12	2,99
1,2-Бензперилен	0,485	6,22	6,24	1,2	1,22	0,02	0,02	0,3	2,00
1,2-11,12-Дибензперилен	0,378	5,98	6,06	1,41	1,37	0,08	0,034	1,34	2,82
1,12-2,3-Дибензперилен	0,807	6,81	6,78	0,76	0,79	0,03	0,03	0,43	3,51
1,2-5,6-Дибензкоронен	0,760	6,76	6,70	0,84	0,85	0,06	0,01	0,87	1,31
1,2-7,8-Дибензкоронен	0,695	6,59	6,59	0,98	0,94	0,00	0,04	0,02	4,10

По уравнениям линейных регрессий (3.22) и (3.23) были получены теоретические значения ПИ и СЭ. Об эффективности данного подхода можно судить исходя из расчета абсолютных и относительных ошибок ПИ и СЭ (см. табл. 3.10).

Линейная зависимость между СЭ соединений ПАУ и параметром μ имеет отрицательный наклон прямой с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,87$, для ПИ $R^2 = 0,89$.

Средняя абсолютная ошибка при расчете ПИ составляет 0,09 эВ, относительная ошибка равна 1,32 %. Средняя абсолютная ошибка при расчете СЭ составляет 0,07 эВ, относительная ошибка равна 7,44 %, что свидетельствует о хорошем согласовании определяемых значений с расчетными.

3.3.3. Применение закона «спектр — свойства» для изучения свойств многокомпонентных органических диэлектриков

Согласно закону «спектр — свойства» свет в видимой и УФ областях содержит информацию о ФХС сложных веществ, состоящих из большего количества компонентов.

К таким веществам относятся диэлектрики: нефти, нефтепродукты, природные смолы, битумы, технические масла и т. п.

Установленные для таких веществ зависимости¹ имеют вид, аналогичный виду других подобных зависимостей типа (3.7):

$$Z = a_3 + b_3 \theta_k, \quad (3.24)$$

где Z — физико-химическое свойство многокомпонентного органического диэлектрика, например относительная плотность, средняя числовая молекулярная масса, коксуемость по Конрадсону, энергия активации вязкого течения, концентрация углеродных парамагнитных центров. В частности, в качестве свойства Z могут быть взяты какие либо усредненные по составу характеристики электронной структуры, например, эффективный потенциал ионизации, эффективное сродство к электрону; a_3 , b_3 — эмпирические коэффициенты, зависящие от исследуемого физико-химического свойства.

В данном методе ИСО θ_k рассчитывается по оптическим спектрам (рис. 3.6) поглощения по формуле

$$\theta_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} k(\lambda) d\lambda \approx \frac{\lambda_n - \lambda_0}{n} \left(\frac{k_0 + k_n}{2} + k_1 + \dots + k_{n-1} \right), \quad (3.25)$$

где θ_k — интегральный показатель поглощения, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$; $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (или $\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$); λ_1 , λ_2 — длины волн, определяющие границы спектра поглощения в видимой области 380 нм и 780 нм или УФ и видимой области 280 и 780 нм соответственно; m — число полос спектра.

Коэффициенты зависимости (3.24) и статистические параметры, определенные экспериментальным путем представлены в табл. 3.11. На рис. 3.7 приведена зависимость энергии активации вязкого течения многокомпонентных диэлектриков на нефтяной углеводородной основе от ИСО. Как следует из рисунка, зависимость (3.24) для этого показателя выполняется очень четко.

¹ Dolomatov M. Color detection : Monography. Chapter New results in the theory and practical application of color. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84832> INTECH 2019; Доломатов, М. Ю., Ярмухаметова Г. У., Доломатова Л. А. Взаимосвязь физико-химических и цветовых свойств углеводородных систем в колориметрических системах RGB и XYZ // Прикладная физика. 2008. № 4. С. 43—49; Ярмухаметова Г. У., Доломатов М. Ю. Расчет средней молекулярной массы, коксуемости и энергии активации вязкого течения пластовых проб нефти по корреляциям «цвет — свойства» // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 2009. № 7. С. 35—37; Доломатов М. Ю. и др. Оценка физико-химических свойств углеводородных систем по корреляциям «спектр — свойства» и «цвет — свойства» // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 3. С. 52—56.

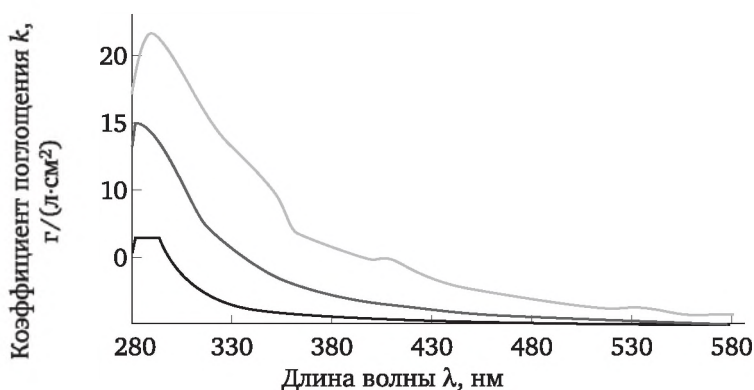


Рис. 3.6. Электронные абсорбционные спектры представителей различных классов многокомпонентных органических диэлектриков:

—— казахская нефть; — гудрон западно-сибирской нефти;
— мазут черниговской нефти

Таблица 3.11

Коэффициенты зависимости физико-химических свойств и интегральной силы осциллятора многокомпонентных органических диэлектриков

Физико-химическое свойство	Диапазон определения θ_k , нм по (3.25)	Коэффициенты			
		зависимости (3.24)		корреляции	вариации, %
		b_3	a_3		
Относительная плотность	380—780	0,0001	0,9250	0,98	1,20
Среднечисловая молекулярная масса, а.е.м	380—780	0,9843	289,4033	0,99	11,73
Массовая доля коксуемости по Конрадсону, %	380—780	0,0316	1,4990	1,00	5,86
Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	380—780	0,0752	–1,6880	1,00	7,77
Концентрация парамагнитных центров (углеродные свободные радикалы), 10^{18} .спин/см ³	280—780	0,0289	–6,1701	0,99	13,53
Эффективный потенциал ионизации, эВ	380—780	–0,175	8,3412	0,73	2,22
Эффективное сродство к электрону, эВ	380—780	0,1110	0,1267	0,71	10,88

Согласно данным табл. 3.11 для всех приведенных ФХС зависимость (3.24) характеризуется высокими коэффициентами корреляции 0,71—1,00 и коэффициентами вариации порядка 0,08—

13,53 %. Все это подтверждает приемлемую точность оценок ФХС по представленным корреляциям и адекватность данных линейных зависимостей.

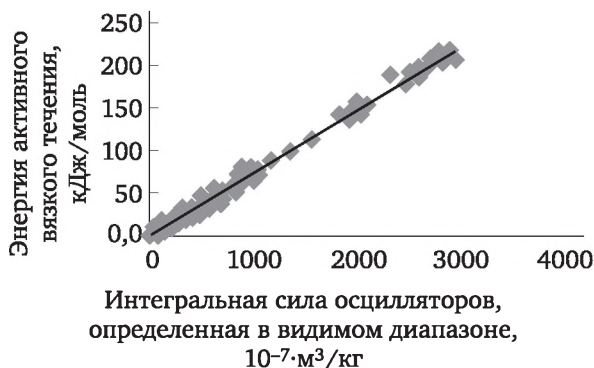


Рис. 3.7. Зависимость энергии активации вязкого течения различных многокомпонентных органических диэлектриков и ИСО, определенного в УФ и видимом диапазоне электромагнитного спектра

Преимущества методик определения ФХС заключаются в следующем.

1. Упрощается аппаратура, так как для большинства ФХС используется только видимый диапазон электромагнитного спектра.
2. Сокращается время определения ФХС.
3. Метод применим для метастабильных веществ.

Таким образом, предлагаемый метод оценки ФХС по ИСО применим для многокомпонентных органических диэлектриков, содержащих систему сопряженных π -электронных связей, растворимых в оптически прозрачных растворителях.

3.4. Интегральные цветовые характеристики и их применение для исследования электронной структуры молекул

Как известно цвет определяется спектрами отражения, поглощения и рассеяния.

Цвет — оптическая характеристика электромагнитного излучения, определяемая на основании возникающего физиологического зрительного ощущения. В то же время цвет — индивидуальное зрительное световосприятие человеком электромагнитного излучения в видимой области (380—760 нм). Отсюда следует, что цвет объекта зависит:

- от источника электромагнитного излучения;
- свойств объекта отражать (пропускать) и рассеивать свет;
- чувствительности зрительного аппарата наблюдателя.

Важно отметить, что интегральные цветовые характеристики имеют смысл лишь в видимой области спектра в интервале от 380 до 780 нм. Учитывая, что электронные спектры в видимой области связаны с ФХС и с цветностью вещества, следует ожидать связь цвета и ФХС. Таким образом, цветовые характеристики можно применять как дескрипторы.

Рассмотрим известные в оптике законы аддитивного образования цвета (законы Г. Грассмана), установленные в 1857 г.

1. Каждый цвет может быть выражен через три линейно независимых цвета, а количество триад линейно независимых цветов бесконечно велико:

$$F = a_1F_1 + a_2F_2 + a_3F_3, \quad (3.26)$$

где F — результирующий поток цветного излучения; F_1, F_2, F_3 — потоки излучений линейно независимых цветов; a_1, a_2, a_3 — постоянные коэффициенты, характеризующие вклад каждого составляющего цвета.

2. Непрерывному изменению результирующего цвета соответствует также непрерывное изменение составных цветов.

3. Цвет смеси зависит только от цветов смешиваемых компонентов и не зависит от их спектральных составов.

Доказательство законов Грассмана было получено Д. Максвеллом в 1865 г. В экспериментах Максвелла в центр белого экрана направлялись излучения от трех электрических фонарей со светофильтрами красного, зеленого и синего цветов. Мощность излучения регулировалась реостатом. В середине экрана изображения всех трех цветов перекрывались и возникал любой цвет. Перекрыванием зеленого и синего излучений получали голубой цвет, зеленого и красного — желтый, красного и синего — пурпурный.

Таким образом, по Г. Грассману, цвет — вектор, который раскладывается в цветовом пространстве согласно закону (3.26) на три линейно независимых компонента. Все основные системы измерения цвета используют закон Грассмана. Заметим что закон Грассмана невыполним для цветов различной светлоты и насыщенности, при смешении мощных монохроматических излучений, например в мощном лазерном излучении, а также если красители, которые смешиваются, химически взаимодействуют между собой.

3.4.1. Интегральные характеристики цвета в колориметрической системе CIE RGB

Раздел оптики, который занимается измерением цветовых величин, называется *колориметрией*. В колориметрии известна модель RGB, в которой основными цветами аддитивного сложения являются: *red* — красный; *green* — зеленый; *blue* — синий. В цветовой мо-

дели *RGB* все цвета согласно закону Грассмана (3.26) представлены как аддитивное смешение красного, зеленого и синего цветов в различных пропорциях.

Цветовое уравнение описывает процесс смешения цветов. Любой существующий цвет *F* выражается в системе *RGB* как сумма вкладов красного, зеленого и синего цвета:

$$F = r \cdot R + g \cdot G + b \cdot B, \quad (3.27)$$

где *R*, *G*, *B* — координаты цвета; *r*, *g*, *b* — координаты цветности (*r* — интенсивность излучения красного цвета *R*; *g* — интенсивность излучения зеленого цвета *G*; *b* — интенсивность излучения синего цвета *B*); произведения *rR*, *gG*, *bB* — цветовые составляющие.

При равном смешении каждого из цветов по закону Грассмана возникает ощущение белого цвета.

Известно, что цвет определяется спектром источника излучения, спектром пропускания или отражения самого наблюдаемого объекта, а также свойствами цветового зрения человека. Результирующее восприятие цвета наблюдателем зависит от спектра источника, функции спектральной чувствительности глаза к свету и спектрального состава отраженного или поглощенного излучений. Поэтому цветовые характеристики, называемые координатами цвета, рассматриваются как сумма произведений трех независимых составляющих.

Для вычисления координат цвета необходимо определить спектр отражения как совокупность полученных в эксперименте апертурных коэффициентов при определенных длинах волн. Функции *E*(λ) и кривые сложения известны и приведены в таблицах (см. приложение).

Одной из основных величин является спектральная чувствительность глаза к красному, зеленому и синему цвету, полученная физиологическим путем усреднения спектральной чувствительности отдельных наблюдателей. В отличие от узкополосного восприятия сигналов технических источников света, любой цвет воспринимается человеком в широком диапазоне, например, ощущения групп сине-фиолетовых цветов начинаются с 400 нм и заканчиваются в сине-зеленой области электромагнитного спектра за границей 500 нм. Ощущения зеленого цвета начинаются в синей области (зелено-синие цвета) и заканчиваются в красно-оранжевой области выше 600 нм и соответствуют группе оранжево-зеленых цветов.

Поэтому все цветовые модели учитывают «широкополосное» восприятие цвета человеком. Функции спектральной чувствительности определяют косвенным путем и в измененном виде используют непосредственно в качестве основы построения колориметрических систем. Эти функции называют также кривыми сложения стандартного наблюдателя или функциями колориметрического наблюдателя.

Одной из основных величин в колориметрии является спектральная чувствительность глаза к красному, зеленому и синему цвету, полученная физиологами усреднением спектральной чувствительности органов зрения отдельных наблюдателей. Любой цвет воспринимается человеком в широком диапазоне, например ощущения групп сине-фиолетовых цветов начинаются с 400 нм и заканчиваются в сине-зеленой области электромагнитного спектра за границей 500 нм. Ощущения зеленого цвета начинаются в синей области (зелено-синие цвета) и заканчиваются в красно-оранжевой области выше 600 нм и соответствуют группе оранжево-зеленых цветов. Поэтому все цветовые модели учитывают «широкополосное» восприятие цвета человеком. Функции спектральной чувствительности определяют косвенным путем и в измененном виде используют непосредственно в качестве основы построения колориметрических систем. Эти функции называют также кривыми сложения стандартного наблюдателя или функциями колориметрического наблюдателя (рис. 3.8).

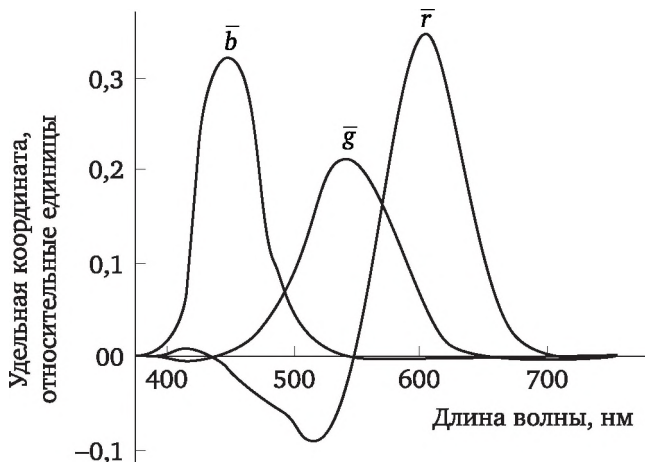


Рис. 3.8. Кривые сложения в системе RGB

Координаты цвета находятся интегрированием в пределах от 380 до 780 нм произведений трех функций зависящих от спектра источника следующим образом:

$$\begin{aligned}
 R &= \int_{380}^{780} E(\lambda)\beta(\lambda)\bar{r}(\lambda)d\lambda, \\
 G &= \int_{380}^{780} E(\lambda)\beta(\lambda)\bar{g}(\lambda)d\lambda, \\
 B &= \int_{380}^{780} E(\lambda)\beta(\lambda)\bar{b}(\lambda)d\lambda,
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

где R, G, B — координаты цвета в системе RGB ; $E(\lambda)$ — спектральная характеристика стандартного источника излучения; $\beta(\lambda)$ — спектральный апертурный коэффициент отражения света с длиной волны λ от окрашенного объекта; $\bar{r}, \bar{g}, \bar{b}$ — кривые сложения стандартного наблюдателя системы RGB (чувствительность глаза к красному, зеленому и синему цветам), полученные И. Гилдом и В. Райтом.

Расчет координат цветности (r, g, b) называемых также трехцветными координатами цветности системы RGB проводится по формулам

$$r = \frac{R}{R+G+B}, \quad g = \frac{G}{R+G+B}, \quad b = \frac{B}{R+G+B}.$$

Система RGB моделируется треугольником Максвелла (рис. 3.9).

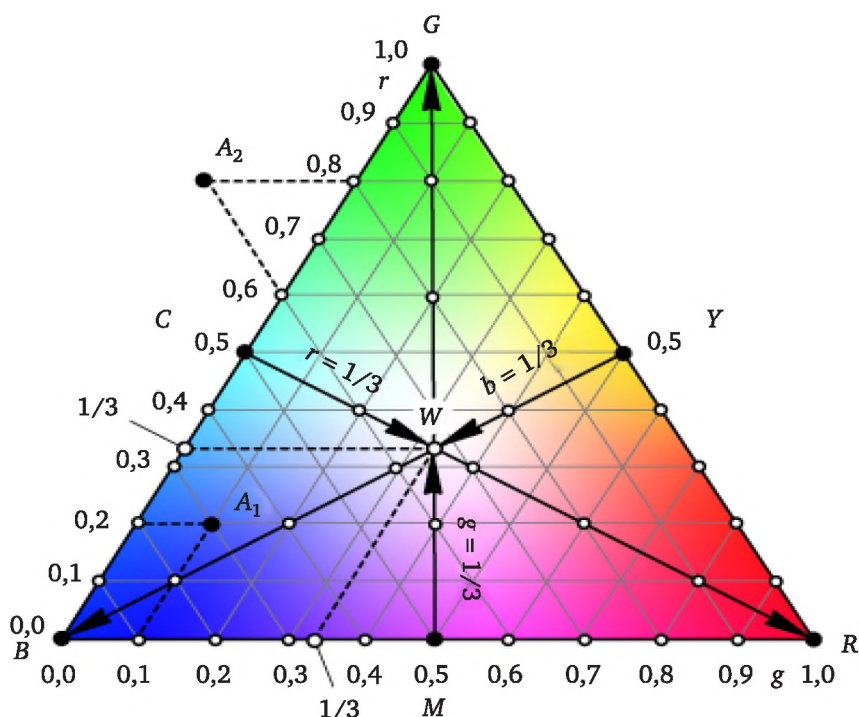


Рис. 3.9. Цветовой треугольник Максвелла как модель системы RGB

В модели RGB все цвета выражаются как результат аддитивного смешения красного, зеленого и синего цветов в различных пропорциях. Цветовая система RGB использует треугольник Максвелла (см. рис. 3.9). Это равносторонний треугольник, на вершинах которого лежат цветовые потоки, соответствующие основным цветам, таким образом, треугольник Максвелла является геометрической моделью системы RGB :

1) вершины треугольника соответствуют красному, зеленому и синему цвету;

2) в вершинах треугольника расположены источники красного, зеленого и синего излучения со следующими характеристиками: $\lambda_R = 700,1$ нм, $\lambda_G = 546,1$ нм, $\lambda_B = 435,8$ нм. Красный цвет выделяется красным светофильтром из спектра вольфрамовой лампы накаливания; зеленый соответствует линии e , а синий — линии g в спектре ртутной лампы;

3) все цвета, которые могут быть получены смешением основных цветов в соответствии с законом Грассмана, расположены на сторонах и внутри треугольника Максвелла;

4) область белого цвета на треугольнике соответствует центру тяжести треугольника и соответствует равному вкладу зеленого, синего и красного цветов.

3.4.2. Интегральные характеристики цвета в колориметрической системе CIE XYZ

Эта система была утверждена в 1931 г. Международной комиссией по освещению в качестве стандарта измерения цвета была принята система XYZ, в которой используются условные цветовые координаты X, Y, Z.

Вместо треугольника Максвелла в системе XYZ используют аффиннопреобразованный цветовой треугольник более удобной формы для представления цвета. Пример применения системы XYZ для исследования цветового охвата растворов полициклических углеводородов приведен на рис. 3.10.

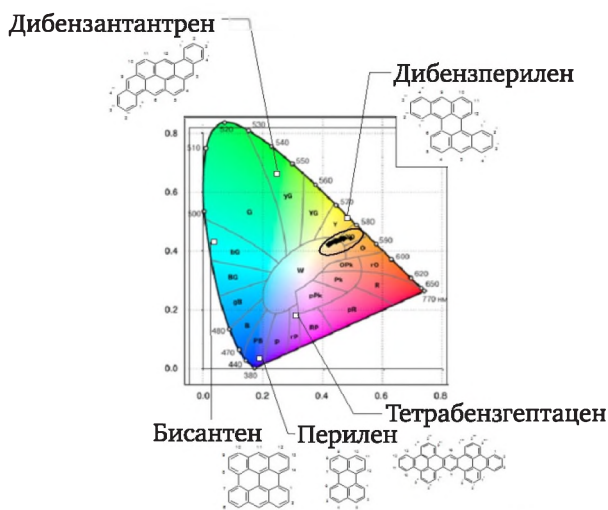


Рис. 3.10. Цветовой охват органических полициклических углеводородов-полупроводников на графике системы XYZ

Для разбавленных растворов координаты цвета в системе XYZ могут быть определены через коэффициенты пропускания по методике Н. С. Овечкиса:

$$\begin{aligned} X_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{x}(\lambda), \\ Y_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{y}(\lambda), \\ Z_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{z}(\lambda), \end{aligned} \quad (3.28)$$

где q_j — нормировочный множитель; $j = A, B, C, D_{65}$ — индекс обозначающий стандартный источник света. Значения нормирующего множителя $q_j = 1$, т. е. нормируются на единицу в соответствии с общепринятой методикой; $E_j(\lambda)$ — функция спектральной плотности стандартного источника излучения (табл. П.5—П.8 приложения); $\tau(\lambda) = 10^{-k(\lambda)cl}$ — функция спектральной плотности коэффициента пропускания в видимой области спектра ($k(\lambda)$ — коэффициенты поглощения излучения в видимой области, л/(г·см) (в системе СИ $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$); c — концентрация раствора, г/л; l — толщина слоя раствора, см); $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ — функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ (табл. П.5—П.8 приложения), которые характеризуют чувствительность глаза к соответствующему излучению в оптическом диапазоне.

Нормирующие коэффициенты q в системе CIE XYZ введены для удобного преобразования координат цвета и вычисляются через координату цвета Y :

$$q = \frac{100}{\int_{380}^{780} E(\lambda) y(\lambda) d\lambda}. \quad (3.29)$$

Необходимость введения коэффициента q следует из того, что апертурный коэффициент отражения $\beta(\lambda)$ или пропускания $\tau(\lambda)$ изменяется от 0 до 1 (или 100 %) . Координату Y называют коэффициентом яркости, полной яркостью или светлотой цвета.

Расчет координат цветности проводится следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z}; \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z}; \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z}, \end{aligned} \quad (3.30)$$

где x, y, z — координаты цветности ($x + y + z = 1$); X, Y, Z — координаты цвета.

В матричном виде уравнения (3.28) записываются следующим образом:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(\lambda_1)\bar{x}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{x}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_n)\bar{x}(\lambda_n) \\ E(\lambda_1)\bar{y}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{y}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_n)\bar{y}(\lambda_n) \\ E(\lambda_1)\bar{z}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{z}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_n)\bar{z}(\lambda_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau(\lambda_1) \\ \tau(\lambda_2) \\ \dots \\ \tau(\lambda_{n-1}) \\ \tau(\lambda_n) \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

$$\tau(\lambda_i) = 10^{-k(\lambda_i)c}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.32)$$

где X, Y, Z — координаты цвета; $E(\lambda_i)$ — спектральная характеристика источника излучения; $\bar{x}(\lambda_i), \bar{y}(\lambda_i), \bar{z}(\lambda_i)$ — функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя.

При необходимости можно переходить из системы XYZ в систему RGB путем преобразования координат цвета из системы XYZ в систему RGB . Для перехода из системы XYZ в RGB используем известные линейные преобразования:

$$\begin{aligned} X &= 0,4185R + 0,0912G + 0,0009B, \\ Y &= 0,1588R + 0,2524G + 0,0025B, \\ Z &= 0,0829R + 0,0157G + 0,1786B. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Для обратного перехода используются следующие формулы:

$$R = 2,769148X - 1,00058Y + 0,0000516455Z;$$

$$G = -1,73101X + 4,590889Y - 0,055539252Z;$$

$$B = -1,13318X + 0,06087Y + 5,603962401Z.$$

Стандартные функции $E(\lambda)$ системы МКО и кривые сложения даны в табл. П.5 — П.8 приложения. Для вычисления координат цвета необходимо знать апертурные коэффициенты при определенных длинах волн.

3.4.3. Стандартные источники света

Как известно, цветовые характеристики (ЦХ) зависят от типа источника света. В качестве источников видимого излучения для определения ЦХ использованы стандартные источники А, В, С и D_{65} CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* — Международная комиссия по освещению). Характеристики источников приведены в табл. 3.11.

В рассматриваемой методике расчета координаты получаются зависящими от стандартных источников излучения и обозначаются соответствующими индексами: $x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b, x_c, y_c, z_c, x_d, y_d, z_d, x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b, x_c, y_c, z_c, x_d, y_d, z_d, r_a, g_a, b_a, r_b, g_b, b_b, r_c, g_c, b_c, r_d, g_d, b_d, R_a, G_a, B_a, R_b, G_b, B_b, R_c, G_c, B_c, R_d, G_d, B_d$.

Характеристики стандартных источников излучения

Источ- ник	Характеристика	Цветовая температура T_c , К
A	Излучение вольфрамовой лампы накаливания мощностью 60 Вт	2856
B	Солнечное излучение (среднесуточное прямое излучение Солнца на средних широтах)	4870
C	Фаза дневного света (дневной рассеянный свет облачного неба в полдень на средних широтах)	6770
D ₆₅	Фаза дневного света (среднесуточное суммарное излучение Солнца и неба вне зависимости от облачности)	6504

3.4.4. Методика определения сродства к электрону и потенциала ионизации по цветовым характеристикам вещества

Сущность методики¹ заключается в использовании эффектов связывающем ПИ и СЭ молекул, поглощающих излучение в видимой области спектра с цветовыми характеристиками веществ, которые находятся в растворенном или твердом состоянии.

Цветовые характеристики находятся по оптическим спектрам, также как описано ниже.

Их определение проводится по следующей методике.

1. Регистрируются оптическое поглощение растворов исследуемого соединения в видимой области спектра от 380 до 780 нм. Отличие заключается в том, что оптическая плотность раствора не может быть слишком большей и слишком малой.

2. Находятся коэффициенты поглощения k и пропускания τ во всей области спектра.

3. Вычисляются цветовые характеристики исследуемого соединения в стандартных системах измерения цвета XYZ или RGB по соотношениям (3.26)—(3.31).

4. ПИ и СЭ определяют по установленным на основе эксперимента зависимостям:

$$IP = A_0 + A_1 H, \quad (3.34)$$

$$EA = B_0 + B_1 H, \quad (3.35)$$

¹ Доломатов М. Ю., Ярмухаметова Г. У., Шуляковская Д. О. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB // Прикладная физика. 2011. № 1. С. 20.

где A_0, A_1, B_0, B_1 — числовые коэффициенты, постоянные для данного класса органических соединений, цветовых характеристик и типов источников; H — цветовые характеристики стандартных растворов (в системе XYZ или RGB) для исследуемых образцов в соответствующих растворителях. Коэффициенты из формул (3.27), (3.33) находятся путем калибровки из эксперимента для каждого типа исследуемых веществ.

Оптимальные зависимости для определения ПИ и СЭ молекул полициклических органических полициклических полупроводников по ЦХ в системах XYZ и RGB (стандартный источник С) представлены в табл. 3.12, 3.13.

Таблица 3.12

Оптимальные зависимости для определения ПИ молекул полициклических органических полициклических полупроводников по ЦХ в системах XYZ и RGB (стандартный источник С)

ЦХ, H	Коэффициенты зависимости (3.34) для потенциала ионизации		Коэффициент корреляции	Коэффициент вариации, %	Стандартное отклонение, эВ
	A_1 , эВ	A_0 , эВ			
X_C	0,0105	6,2637	0,83	2,17	0,16
x_C	-2,0598	7,9574	0,89	1,75	0,13
G_C	0,0022	6,5262	0,79	2,40	0,17
b_C	0,6099	7,0355	0,91	1,64	0,12
X_D	0,0104	6,2655	0,83	2,19	0,16
x_D	-2,0133	7,9492	0,89	1,78	0,13
G_D	0,0022	6,5475	0,79	2,40	0,17
b_D	0,6027	7,0433	0,91	1,66	0,12

Таблица 3.13

Оптимальные зависимости для определения СЭ молекул полициклических органических полициклических полупроводников по ЦХ в системах XYZ и RGB (стандартный источник С)

ЦХ, H	Коэффициент зависимости (3.35) для сродства к электрону		Коэффициент корреляции	Коэффициент вариации, %	Стандартное отклонение, эВ
	B_1 , эВ	B_0 , эВ			
X_C	-0,0067	1,4451	0,82	1,45	0,10
x_C	1,3018	0,3695	0,87	1,24	0,09
G_C	-0,0014	1,2734	0,77	1,62	0,12

Окончание табл. 3.13

ЦХ, Н	Коэффициент зависимости (3.35) для сродства к электрону		Коэффициент корреляции	Коэффициент вариации, %	Стандартное отклонение, эВ
	B_1 , эВ	B_0 , эВ			
b_c	-0,3855	0,9521	0,88	1,17	0,09
X_D	-0,0066	1,4439	0,82	1,46	0,11
x_D	1,2708	0,3753	0,87	1,26	0,09
G_D	-0,0014	1,2596	0,77	1,62	0,12
b_D	-0,3806	0,9472	0,88	1,19	0,08

Графически зависимости (3.34) и (3.35) представлены на рис. 3.11, а и б соответственно.

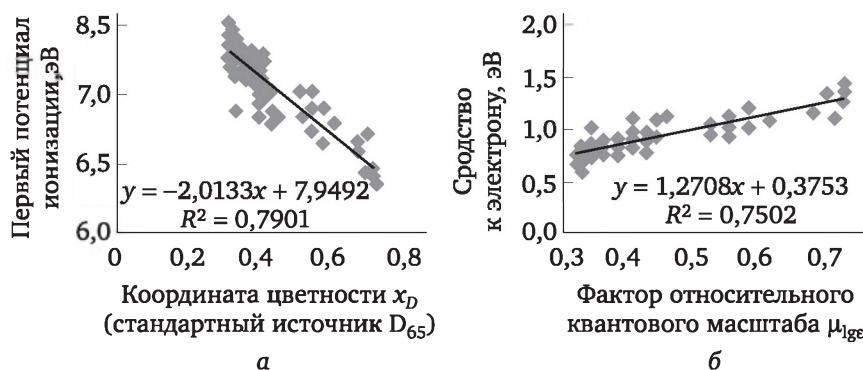


Рис. 3.11. Зависимость первого потенциала ионизации (а) и сродства к электрону (б) от цветовой характеристики для полициклических органических полупроводников

Результаты многочисленных экспериментов свидетельствуют о выполнении эффекта (3.34)—(3.35) для различных групп полициклических ароматических углеводородов. Разработан способ определения ПИ и СЭ по цветовым характеристикам систем CIE RGB и CIE XYZ. Преимущества разработанного на основе эффекта связи ПИ и СЭ с цветовыми характеристиками способа определения ПИ и СЭ¹ следующие.

1. Упрощается аппаратура по сравнению со стандартными методами ФЭС, полярографии, так как используется только видимый диапазон электромагнитного спектра.

2. Сокращается время определения ПИ и СЭ по сравнению со стандартными методами ФЭС, полярографии.

¹ Доломатов М. Ю., Ярмухаметова Г. У., Шуляковская Д. О. Патент РФ № 2425357. Способ определения потенциала ионизации и сродства к электрону. Заявлено 23.09.2009. Опубликовано 27.07.2011.

3. Способ применим для метастабильных и многокомпонентных смесей ПАУ, исследовать которые стандартными методами невозможно; становится возможным измерять эффективные ПИ и СЭ многокомпонентных высококипящих углеводородных фракций, фракций каменноугольной смолы и наночастиц природных соединений.

3.5. Метод определения физико-химических свойств многокомпонентных органических диэлектриков по фотоизображениям растворов

В исследованиях¹ показана возможность фотометрического определения ФХС многокомпонентных углеводородных органических веществ с помощью их фотоизображений по цветовым характеристикам в системе *sRGB*.

Система *sRGB* разработана в 1996 г. фирмой Microsoft для стандартизации цветовых параметров изображений в различных мониторах и цифровой аппаратуре. Для перевода цветовых характеристик фотоизображения, полученные с помощью аппаратуры высокого разрешения, переводятся в систему *sRGB* они загружались в графический редактор, который позволяет получать информацию о цветовых характеристиках в колориметрической системе *sRGB*.

Для перехода из этой системы в систему *XYZ* для фотоизображения в стандартном источнике D_{65} используют следующие преобразования:

$$q_{XYZphoto} = \begin{pmatrix} X_{photo} \\ Y_{photo} \\ Z_{photo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,4124564 & 0,3575761 & 0,1804375 \\ 0,2126729 & 0,7151522 & 0,0721750 \\ 0,01933390 & 0,1191920 & 0,9503040 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} R_{sRGB} \\ G_{sRGB} \\ B_{sRGB} \end{pmatrix}, \quad (3.36)$$

где $q_{XYZphoto}$ — вектор цветовых характеристик фотоизображения раствора красителя в колориметрической системе *XYZ*: X_{photo} , Y_{photo} и Z_{photo} ; R_{sRGB} , G_{sRGB} , B_{sRGB} — координаты соответственно красного, зеленого и синего цветов в колориметрической системе *sRGB*, определенные по фотоизображению в графическом редакторе.

¹ Шуляковская Д. О. и др. Оценка физико-химических свойств углеводородных систем по корреляциям «спектр — свойства» и «цвет — свойства» // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 3. С. 52—56; Шуляковская Д. О. и др. Патент РФ № 2560709. Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем. Заявлено 15.11.2013. Опубликовано 27.07.2011.

На основе принципа «цвет — свойство» (см. параграф 3.3) использованы зависимости между ФХС многокомпонентных веществ и координатами цвета (R, G, B) или трехцветными координатами цветности (r, g, b), определяемых по фотоизображениям:

$$Z = c_0 + c_1 H, \quad (3.37)$$

где Z — физико-химическое свойство; H — цветовая характеристика в колориметрической системе $sRGB$; c_0, c_1 — постоянные коэффициенты для образцов одинаковой химической природы, зависящие от типа цветовой характеристики, используемой фотоаппаратуры, источника света и определяемого физико-химического свойства.

Определение цветовых характеристик исследуемых объектов по фотоизображениям осуществляется по следующим методике.

1. Небольшое количество исследуемого образца (около 3 мл) наливается в прозрачную кювету (рис. 3.12).

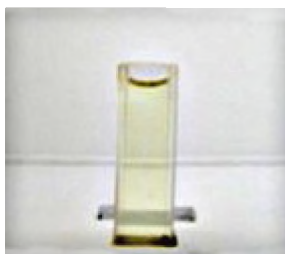


Рис. 3.12. Фотоизображение дизельного дистиллята в кювете, помещенной в специальную закрывающуюся камеру

2. Последовательно производится регистрация фотоизображения образца в специальной плотно закрывающейся камере¹. Схематично этот процесс приведен на рис. 3.13. При этом в эксперименте фотоизображения получают при двух источниках освещения: свет электролюминесцентной и вольфрамовой ламп.

3. Производится цифровая обработка фотоизображения в программе² ColorAverage S. Автоматически определяются координаты цвета в системе $sRGB$ — усредненный суммарный цвет исследуемого вещества раскладывается на его цветовые координаты: R_{sRGB} (красный), G_{sRGB} (зеленый), B_{sRGB} (синий).

¹ Доломатов М. Ю., Шуляковская Д. О., Доломатова М. М. Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем. Патент РФ № 2013151041. 22.07.2015. Бюл. № 14.

² Зарипов Р. М. и др. Колориметрический анализ фотоизображений и расчет физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по корреляциям «цвет — свойства» ColorSplitter. Свидетельство № 2015614029 // Реестр программ для электронно-вычислительных машин. 20.05.2015.

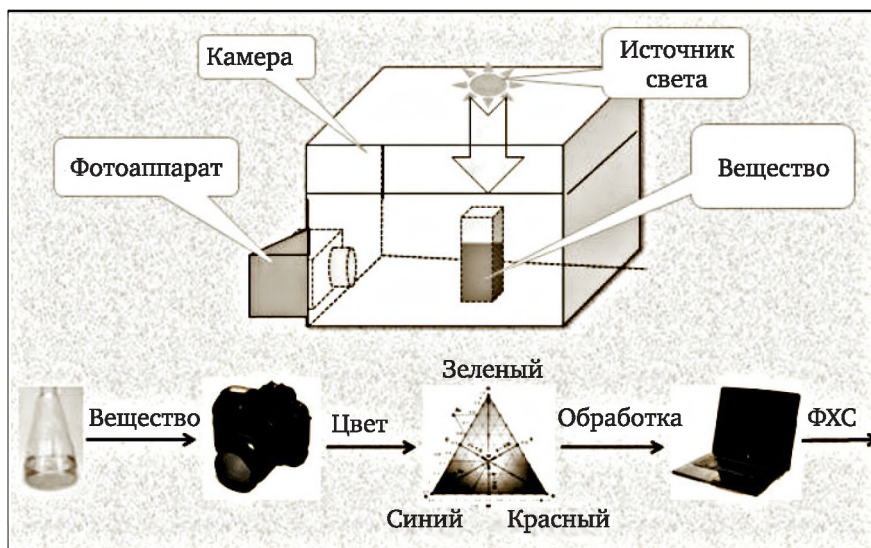


Рис. 3.13. Схема процесса регистрации фотонизображения растворов

4. Определяют физико-химических свойств по цветовым характеристикам согласно формуле (3.37).

По представленной методике можно в течении нескольких минут определить физико-химические свойства веществ.

На основе этой методики разработан поточный анализатор¹, который может применяться на нефтеперерабатывающих производствах для оперативного технического контроля качества углеводородных фракций, а также контроля качества сырья для материалов микро- и нанoeлектроники.

Литература

1. Вязьмин, С. Ю. Электронная спектроскопия органических соединений : учебное пособие / С. Ю. Вязьмин, Д. С. Рябухин, А. В. Васильев. — Санкт-Петербург : СПбГЛТА, 2011.
2. Доломатов, М. Ю. Общее цветоведение. Теория цвета и его практическое приложение : учебник для вузов / М. Ю. Доломатов. — Germany, Saarbrücken: Lambert Academy Publishing, 2010.
3. Доломатов, М. Ю. Основы теории цвета и расчет цветовых характеристик материалов и сложных оптических сред : учебное пособие для студентов технических специальностей вузов / М. Ю. Доломатов, Г. У. Ярмухаметова. Москва ; Уфа : РИО БИСТ (филиал) АТиСО, 2009.
4. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. — 2-е изд. — Москва : URSS, 2001.

¹ Доломатов М. Ю. и др. Поточный анализатор для контроля качества углеводородных фракций. Патент № 190943. 16.07.2019.

5. Журавлева, Н. В. Колорирование текстильных материалов : учебное пособие / Н. В. Журавлева, М. В. Коновалова, М. А. Куликова. — Москва : Группа компаний «Совъяз Бево» ; МГТУ имени А. Н. Косыгина, 2007.

6. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В.Шмидт. — Москва : Техносфера, 2007.

7. Фершильд М. Д. модели цветового восприятия / М. Д. Фершильд ; перевод А. Е. Шадрина. — 2-е изд. — Санкт-Петербург, 2006.

8. Цвет в промышленности / под редакцией Р. Мак-Дональда ; перевод с английского под редакцией Ф. О. Телегина. — Москва : Логос, 2002.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите, какие задачи молекулярной электроники можно решить с помощью электронной спектроскопии.

2. Сформулируйте прямую и обратную задачи спектроскопии.

3. Дайте определение спектра поглощения и отражения.

4. Как по пику поглощения излучения в спектре определить энергию электронного перехода?

5. Что такое молярный коэффициент поглощения?

6. Что такое дипольный момент перехода?

7. Сформулируйте механизм электронного перехода.

8. В чем заключается роль спинов в электронных переходах?

9. Что такое сила осциллятора?

10. В чем заключается природа уширения линий в спектрах?

11. Как температура и среда, в которой находятся молекулы, влияют на спектры?

12. Может ли магнитное поле повлиять на УФ и видимый спектр?

13. В чем заключаются особенности спектра молекул, используемых в электронике?

14. Чем закон Бугера — Ламберта отличается от закона Бера?

15. Назовите основные характеристики цвета.

16. Чем светлота отличается от насыщенности (чистоты) цвета?

17. В чем заключается различие систем RGB и XYZ?

18. Чем различаются стандартные источники света?

19. Как, используя спектры пропускания и поглощения, рассчитать цветовые характеристики?

20. Приведите примеры практического приложения закономерностей «спектр — свойства» к определению свойств сложных молекулярных систем.

21. Как определить СЭ и ПИ молекул по интегральным характеристикам сигнала оптических спектров?

22. Как определить СЭ и ПИ молекул по цветовым соединениям?

23. В чем заключаются методики определения свойств веществ по фотоизображениям?

**Лабораторный
практикум
по компьютерным
и спектроскопическим
методам исследования
структуры и свойств
молекул и наночастиц**



Лабораторная работа № 1

Исследование молекулярной структуры графеновых нанолент методом молекулярной механики

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать
— основные особенности структуры графеновых нанолент и основы расчетов молекул и наночастиц методом молекулярной механики;

уметь

— анализировать оптимальную геометрию графеновых нанолент;

владеть

— основами метода молекулярной механики MM+ для расчета структуры графеновой наноленты.

Цель работы: построение и исследование фрагмента графеновой наноленты методом молекулярной механики MM+.

Необходимые теоретические сведения

Особенности задания потенциалов силовых полей молекул. В соответствии с теорией, изложенной в гл. 1, для расчета геометрии молекул необходимо знать потенциалы полей химических и вандерваальсовых сил. Метод молекулярной механики в среде HyperChem позволяет учитывать это. Для этого в интерактивном окне выбирается **Force field** (*силовое поле*), которое определяет парные потенциалы взаимодействия, необходимые для расчетов геометрии молекул и наночастиц. В информационной среде HyperChem использованы следующие методы молекулярной механики, различающимися видом парных потенциалов: MM+, AMBER, BIO+, OPLS (рис. Л1.1).

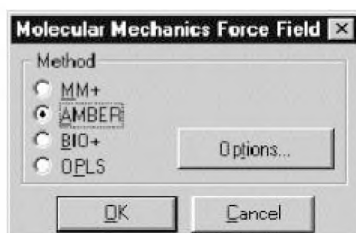


Рис. Л1.1. Интерфейс настройки параметров Molecular Mechanix

Метод **ММ+** применим для большинства углеводородных и гетероатомных молекул, в которых отсутствуют внутримолекулярные взаимодействия типа водородных связей, и учитывает потенциальные поля, формируемыми всеми атомами молекул. Для выбора способов расчета используют *Options* в пункте **Force field**.

В расчетах важно учитывать, что силовые поля **AMBER** и **ВЮ+** необходимо использовать только для биологически активных структур, например аминокислот, пептидных фрагментов белков и полинуклеотидов — фрагментов нуклеиновых кислот. Силовое поле **OPLS** также используется для расчета фрагментов полипептидов и нуклеиновых кислот с учетом сильных нековалентных взаимодействий структурных группировок.

В опции **Electrostatics** (электростатика) отражаются потенциалы нековалентных электростатических полей, которые определяются с учетом дипольного и квадрупольного взаимодействия и атомных зарядов. Опцию **Bond dipoles** применяют для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий с учетом дипольных моментов связей. В свою очередь, опцию **Atomic charges** применяют для определения электростатических взаимодействий атомов в молекулярных структурах.

Задание

1. Создайте структурную формулу 2D-фрагмента наночастиц графеновой наноленты с концевыми функциональными группами различной химической природы, состоящей из 30—60 бензольных колец (табл. Л1.1), и рассчитайте молекулярную структуру по методу **ММ+**.

Таблица Л1.1

Варианты заданий

Номер варианта	Число бензольных колец	Количество удаленных бензольных колец	Количество концевых замещенных атомов углерода	Тип концевых заместителей атомов водорода
1	30	1—5	10	ОН
2	40	1—5	9	F
3	36	1—5	6	NH ₂
4	42	1—5	5	COOH
5	34	1—5	8	COH
6	38	1—4	8	Cl
7	35	1—5	7	ОН
8	43	1—7	12	Br
9	50	1—8	10	ОН

Окончание табл. Л1.1

Номер варианта	Число бензольных колец	Количество удаленных бензольных колец	Количество концевых замещенных атомов углерода	Тип концевых заместителей атомов водорода
10	60	1—10	15	F
11	46	1—7	6	NH ₂
12	52	1—9	5	COOH
13	44	1—6	8	CONH ₂
14	48	1—8	15	Cl
15	45	1—7	7	OH
16	53	1—9	15	Br

2. Из полученных результатов определите направление дипольного момента и величины его проекций на оси координат.

3. Исследуйте, как на указанные параметры влияют дефекты структуры — удаление двойных связей, т. е. замена sp^2 -гибридного углеводорода на sp^3 -гибридный в наноленте для 1—10 бензольных колец.

4. Исследуйте, как влияет на строение и устойчивость молекулы появление дефектов структуры и удаление нескольких колец в количестве от 1 до 5 по краям и в центре наночастицы. Такие дефекты возможны в результате химической реакции гидрирования наноленты водородом или в результате резонансного поглощения излучения.

5. С помощью полуэмпирического метода PM3 рассчитайте заряды на атомах и распределение кулоновского потенциала поля в окрестностях наночастицы.

Расчет термодинамической устойчивости проводят по формуле

$$\Delta E = E_0 - E_{def}, \quad (Л1.1)$$

где E_0 — энергия исходного однослойного графена; E_{def} — энергия дефектной структуры.

6. Оцените изменение отдельных связей и углов в дефектных структурах и постройте их изображение.

7. Используя формулу Планка, определите энергию (в эВ), частоту и длину волны, необходимые для образования концевых и периферийных дефектов структуры графеновой наноленты:

$$\lambda = hc/\Delta E, \quad (Л1.2)$$

где h — постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с ($4,136 \cdot 10^{-15}$ эВ·с); $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света; ΔE — энергия, Дж (эВ).

Для удобного расчета λ можно использовать формулу

$$\lambda \text{ (нм)} \cdot \Delta E \text{ (эВ)} = 1240. \quad (\text{Л1.3})$$

Для перевода ΔE из ккал/моль (кДж/моль) в эВ необходимо использовать соотношение 1 эВ = 96,5 кДж/моль или 23 ккал/моль, так как 1 кал = 4,1868 Дж.

Например, если энергия образования дефекта равна 250 ккал/моль = 250/96,5 = 2,59 эВ, значит, из формулы (Л1.3) следует, что λ = 1240/2,59 = 479 нм, т. е. находится в сине-фиолетовой области электромагнитного спектра.

8. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить модель молекулы.

Алгоритм построения модели молекулы:

1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают необходимый атом;

2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят структуру молекулы:

— в опции **Default atoms** в меню с таблицей Менделеева или в главном меню выбирается любой требуемый атом;

— чтобы соединить два атома между собой, следует навести курсор на атом левой клавишей мыши и, не отпуская, провести линию до другого атома;

— атомы и химические связи, заданные ошибочно, легко удаляются нажатием правой кнопкой мыши по ним;

— для создания кратной связи нужно один раз (дважды) щелкнуть левой клавишей мыши по одинарной связи.

3. Построение модели органической молекулы можно упростить. Для этого необходимо построить ее основной углеродный остов с гетероатомами, затем в меню **Build** запустить опцию **Add Hydrogens**. В этом случае происходит автоматическое добавление атомов водорода и осуществляется корректировка структуры в соответствии с законом строения органических соединений. То же самое позволяет выполнить опция **Model build**, которая корректирует

межатомные расстояния и углы в соответствии с законами органической химии.

4. Созданную молекулярную структуру сохраняют в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).

5. Проводят расчет методами молекулярной механики и последующую оптимизацию геометрии по одному из заданных способов.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля **MM+** и щелкают **OK**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**.

6. Оцениваются изменения отдельных связей и углов в дефектных структурах.

7. Оценивается термодинамическая устойчивость, длина волны, необходимая для образования концевых и периферийных дефектов структуры графеновой наноленты.

8. Проводится анализ полученных данных.

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите отличия структуры графеновых нанолент от структуры графенов.

2. В чем причины высокой подвижности заряда и малой эффективной массы носителей зарядов в графене?

3. Назовите основное различие структуры графита от структуры графена.

4. Может ли графен иметь несколько слоев?

5. Укажите тип гибридизации атомов углерода в графене и графеновых нанолентах.

6. Какие области применения графена вы знаете?

7. В чем заключаются недостатки и преимущества графеновых нанолент по сравнению с графеном?

8. Какие дефекты кристаллических решеток вы знаете?

Литература

1. Агринская, Н. В. Молекулярная электроника : учебное пособие / Н. В. Агринская. — Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2004. — 110 с.

2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под редакцией М. К. Роко, Р. С. Вильямса, П. Аливисатоса ; перевод с английского под редакцией Р. А. Андриевского. — Москва : Мир, 2002. — 292 с.

3. Пул, Ч. Нанотехнологии. Мир материалов и технологий / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — Москва : Техносфера, 2005.

4. Суздалев, И. Л. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И. Л. Суздалев, П. И. Суздалев // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 3. — С. 203—240.

5. Reina, A. Large area, few-layer graphene lms on arbitrary substrates by chemical vapor deposition / A. Reina [et al.] // Nano Letters. 2009. — Vol. 9 (1). — P. 30—35.

Лабораторная работа № 2

Исследование изменения структурных характеристик замещенных углеродных нанотрубок при восстановлении водородом путем имитационного моделирования

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— основные особенности молекулярной структуры нанотрубок;

уметь

— определять основные структурные параметры нанотрубок, используя метод молекулярной механики для имитационного моделирования;

владеть

— методом молекулярной механики ММ+ для расчетов структурных характеристик нанотрубок.

Цель работы: исследование структурных характеристик фрагмента замещенной нанотрубки методом ММ+.

Необходимые теоретические сведения

В работе используется принятый в современных компьютерных исследованиях материалов метод имитационного моделирования, который позволяет ловить тонкие параметры изменения молекулярной структуры, недоступные обычным экспериментальным методам. В данном случае исследуется процесс восстановления нанотрубок атомарным водородом. Процесс заключается в гидрировании двойных связей бензольных колец и замещении водородом концевых атомов и функциональных групп. В данной работе применением термодинамический подход, учитывающий только начальное и конечное состояние системы, промежуточные и активные комплексы не рассматриваются:



где CNT (*carbon nanotubes*) — исходная углеродная нанотрубка; CNT(H) — замещенная водородом углеродная нанотрубка после каталитического гидрирования.

Вторая схема иллюстрирует превращение sp^2 -гибридного исходного кольца в sp^3 -гибридный углерод в процессе каталитического гидрирования.

В ходе работы необходимо установить изменение структуры нанотрубки в этом процессе и энергетические затраты на процесс формирования в химическом процессе.

Расчет энергии образования замещенной структуры проводится по следующей формуле:

$$\Delta E = |E_H - E_0|, \quad (J2.3)$$

где E_0 — энергия исходного нанотрубки; E_H — энергия замещенной структуры; ΔE — соответствующее изменение энергии.

В данном случае подход упрощенный, так как свободную энергию образования с учетом изменения энтропии мы не рассматриваем.

Как и в предыдущей работе, основным инструментом является метод молекулярной механики.

Для оценки параметров структуры нанотрубки используем метод молекулярной механики в системе HyperChem. Необходимо учитывать следующие опции.

1. Измерение параметров структур.

Для измерения структурных связей, способов измерения углов и параметров атомов, например зарядов и координат, нужно использовать пункт **Measuring Structural Properties**.


2. Характеристики атомов.

Данный пункт содержит информацию о физико-химических свойствах атомов и молекул. В нижней строке при выделении появляются такие характеристики, как номер атома, тип и заряд для заданного силового поля и координаты атомов (x, y, z).

С помощью меню **Build** можно выбрать необходимый пункт **Set Atom Type** (*тип атома*), **Set Charge** (*заряд*) и **Constrain Geometry** (*ограниченную геометрию*), которые помогут задать числовые значения отличные от автоматических настроек, заданных алгоритмом.

3. Измерение длины связи.

В среде HyperChem межатомное расстояние связи настраивается по умолчанию на основе стандартной базы, которая содержит сведения о длин связей между заданными атомами.

Для определения межатомного расстояния необходимо выбрать курсор под строкой меню  (**Select**) и, таким образом, выделить данную связь. При этом, нижняя строка состояния отразит числовое значение длины связи между двумя атомами в ангстремах (Å).

Кроме того, можно установить заданную длину связи, отличную от автоматически выставляемой программой, выбрав пункт **Constrain bond length** в меню **Build**.

4. Измерение углов образованных химическими связями связей.

С этой целью выделяют первый, второй и третий атомы, образующие угол. Соответствующее значение угла отразится в нижней строке состояния.

Кроме того, возможно изменять величину угла, выбрав пункт **Constrain Bond Angle** в меню **Build**.

5. Измерение торсионных углов.

Для этого следует поочередно выделить первый, второй (вершина угла) атомы и третий атом, находящийся вне плоскости молекулы. В нижней строке экрана появится соответствующее значение торсионного угла между плоскостями.

Для прочих характеристик связи, значение торсионного угла можно изменять вручную в соответствующей опции *Constrain Bond Torsion* в интерактивном меню *Build*.

6. Измерение расстояния между двумя несвязанными атомами.

В интерактивном меню *Select* необходимо аннулировать опцию *Multiple Selections* (множественные выборы). Это позволит выделить одновременно группу атомов. В нижней строке экрана появится соответствующее значение межатомного расстояния.

Задание

1. Сконструируйте структуру графеновой наноленты из системы из 30—60 бензольных колец (табл. Л2.1), проведите расчеты по ММ+.

Таблица Л2.1

Варианты заданий

Номер варианта	Число бензольных колец	Количество бензольных колец с измененной гибридизации углерода	Количество концевых замещенных атомов углерода	Тип концевых заместителей атомов водорода
1	30	1—5	10	ОН
2	40	1—4	9	F
3	36	1—5	6	NH ₂
4	42	1—4	5	COOH
5	34	1—5	8	COH
6	38	1—4	8	Cl
7	35	1—5	7	ОН
8	43	1—4	12	Br
9	40	1—8	10	ОН
10	50	1—10	15	F

Окончание табл. Л2.1

Номер варианта	Число бензольных колец	Количество бензольных колец с измененной гибридизации углерода	Количество концевых замещенных атомов углерода	Тип концевых заместителей атомов водорода
11	36	1—7	6	NH ₂
12	52	1—9	5	COOH
13	34	1—6	8	CON
14	38	1—8	15	Cl
15	36	1—7	7	OH
16	38	1—9	15	Br

2. Сверните графеновую плоскость в нанотрубку через связи между концевыми атомами с последующей оптимизацией геометрии.

3. Исследуйте, как изменяются структурные параметры углеродной нанотрубки при замене sp^2 -гибридного углерода внутри бензольных колец на sp^3 -гибридный углерод и добавлении водорода к свободным валентностям. Этот процесс имитируют восстановлением нанотрубок водородом.

4. Исследуйте, как влияет на строение и энергию образования sp^3 -гибридных атомов в исходной молекуле возникновение концевых дефектов структуры и удаление нескольких sp^2 -гибридных бензольных колец внутри нанотрубки. Постройте соответствующие графики изменения энергии образования sp -гибридной структуры. Оценку этой энергии следует провести по формуле (Л2.1).

5. Оцените изменение длины отдельных связей и валентных углов в дефектных структурах, постройте их изображение.

6. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить модель нанотрубки.

Алгоритм построения модели нанотрубки:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают атом углерода.

2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят структуру графена с заданным количеством бензольных колец согласно варианту;

3) соединяют концевые атомы углерода между собой связью;

4) затем в меню **Build** запустить опцию **Add Hydrogens**. В этом случае происходит автоматическое добавление атомов водорода и осуществляется корректировка структуры в соответствии с законом строения органических соединений. То же самое позволяет выполнить опция **Model build**, которая корректирует межатомные расстояния и углы в соответствии с законами органической химии;

5) концевые атомы водорода нанотрубки заменяют определенные молекулы согласно варианту.

2. Созданную молекулярную структуру сохраняют в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).

3. Проводят расчет для нанотрубки методами молекулярной механики и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля **MM+** и щелкают **OK**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**. В левом нижнем углу интерфейсного окна программы **HyperChem** показывают энергию нанотрубки.

4. Исследуется изменение внутренней структуры нанотрубки при превращение sp^2 -гибридных в sp^3 -гибридные атомы углерода.

Алгоритм исследования:

1) необходимо заменить двойную связь внутри бензольных колец на одинарные, для этого структуры насыщаются водородом в пределах:

— одним щелчком правой кнопкой мыши по двойной связи атомов углерода она легко удаляется, остается одинарная связь;

— в опции **Default atoms** в меню с таблицей Менделеева или в главном меню выбирается атом водорода;

— затем щелчком левой клавишей мыши добавляется атом водорода рядом с атомом углерода одинарной связи;

— чтобы соединить два атома между собой, следует навести курсор на атом левой клавишей мыши и, не отпуская, провести линию до другого атома;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии **Geometry Optimize** и записывают значения энергии дефектной структуры в правом нижнем углу интерфейсного окна **HyperChem**;

3) рассчитывается изменение энергии структуры нанотрубки при узловых дефектах относительно значения при структуре без дефекта согласно формуле (Л2.3);

4) оценивается изменение длины отдельных связей и валентных углов в дефектной структуре;

5) повторяют алгоритм операции до достижения указанного в варианте количества дефектов.

5. Исследуется изменение концевой структуры нанотрубки при превращение sp^2 -гибридных в sp^3 -гибридные атомы углерода.

Алгоритм исследования:

1) необходимо заместить концевой атом водорода наночастицы молекулой согласно своему варианту;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии **Geometry Optimize** и записывают значения энергии дефектной структуры в правом нижнем углу интерфейсного окна HyperChem;

3) рассчитывается изменение энергии структуры нанотрубки согласно формуле (Л2.3);

4) оценивается изменение длины отдельных связей и валентных углов в дефектной структуре;

5) повторяют операцию до указанного в варианте количества дефектов.

6. В программной среде Excel строят график зависимости энергии от количества концевых и внутренних sp^2 -гибридных атомов углерода.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие виды нанотрубок вы знаете?
2. Приведите примеры химических превращений sp^2 -гибридных атомов углерода в sp^3 -гибридные атомы углерода.
3. Чем отличаются одинарные ковалентные углеродные связи от двойных углеродных связей?
4. Почему двойная углеродная связь короче, чем одинарная?
5. Назовите основные отличия и общие черты структуры графена и углеродных нанотрубок.

Литература

1. Лозовик, Ю. Е. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов / Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов // Успехи физических наук. — 1997. — Вып. 7. С. 751—770.
2. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.
3. Суздаев, И. П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — Москва : Либроком, 2009. — С. 367—389.

Лабораторная работа № 3

Исследования механической прочности углеродных нанотрубок методом молекулярной механики

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— структурные особенности нанотрубок и параметры, определяющие их механические свойства;

уметь

— оценивать прочность нанотрубок путем имитационного моделирования;

владеть

— методикой молекулярной механики ММ+ для имитационного моделирования процесса продольного разрыва углеродных нанотрубок.

Цель работы: определение модуля Юнга малой нанотрубки и энергии, необходимой для ее полного разрыва при продольном растяжении.

Необходимые теоретические сведения

Известно, что нанотрубки — это наночастицы, обладающие уникальными свойствами, в частности очень высокой механической плотностью и повышенной электропроводностью. Так, модуль упругости углеродных нанотрубок составляют гигапаскалы, что на порядок превосходит прочность углеродной стали. Добавление нанотрубок в полимерные материалы позволяет создавать композиционные материалы с необычными механическими свойствами. Это открывает большие перспективы в использовании нанотрубок как сырья для создания сверхпрочных и термостойких углеродных материалов, применяющихся в авиакосмической технике, машиностроении и других приложениях.

В данной работе методом имитационного моделирования проведем анализ прочности углеродных нанотрубок.

Объекты исследования: короткие одностенные углеродные нанотрубки, замещенные на периферии водородом (рис. ЛЗ.1). Общее число бензольных колец — 40—70, радиус нанотрубки — 0,36 нм, длина нанотрубки — 4,32 нм.

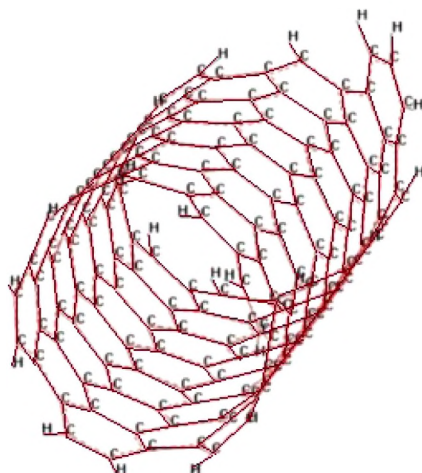


Рис. ЛЗ.1. Исходная нанотрубка

В качестве метода исследования применяем метод молекулярной механики в приближении ММ+ с оптимизацией геометрии.

Рассматривая нанотрубку как объект, подчиняющийся законам классической механики растяжения твердого идеального тела, оцениваем прочность нанотрубки при продольном растяжении.

По закону Гука для величины силы деформации имеем

$$F = ES\varepsilon, \quad (\text{ЛЗ.1})$$

где E — модуль упругости Юнга, Па; S — сечение нанотрубки, м^2 ; F — сила деформации нанотрубки в горизонтальном направлении, Н; ε — относительное удлинение в результате деформации.

Это удлинение рассчитывается по формуле

$$\varepsilon = (L - L_0)/L_0,$$

где L — длина исходной нанотрубки; L_0 — длина после растяжения.

Определим модуль Юнга для нанотрубки, исходя из его физического смысла как силы, которая увеличивает относительное удлинение на единицу площади поперечного сечения. При $\varepsilon = 1$ из (ЛЗ.1) имеем

$$F/S = E.$$

Умножая числитель и знаменатель на изменение длины нанотрубки ΔL , получаем связь модуля Юнга с энергией деформации и объемом нанотрубки:

$$\begin{aligned} F\Delta L/(S\Delta L) &= \Delta U/\Delta V = E, \\ E &= \Delta U/\Delta V. \end{aligned} \quad (\text{ЛЗ.2})$$

Проведем расчеты энергии деформации ΔU при разрыве нанотрубки методом молекулярной механики. Оценим эту энергию через разность энергий исходной структуры (см. рис. Л3.1) и структур, полученных в результате разрушения нанотрубки (рис. Л3.2):

$$\Delta U = U_0 - (U_1 + U_2), \quad (\text{Л3.3})$$

где U_0 — полная энергия нанотрубки, определенная методом молекулярной механики с оптимизацией геометрии; U_1 и U_2 — энергии частей, образовавшихся в результате разрушения нанотрубки.

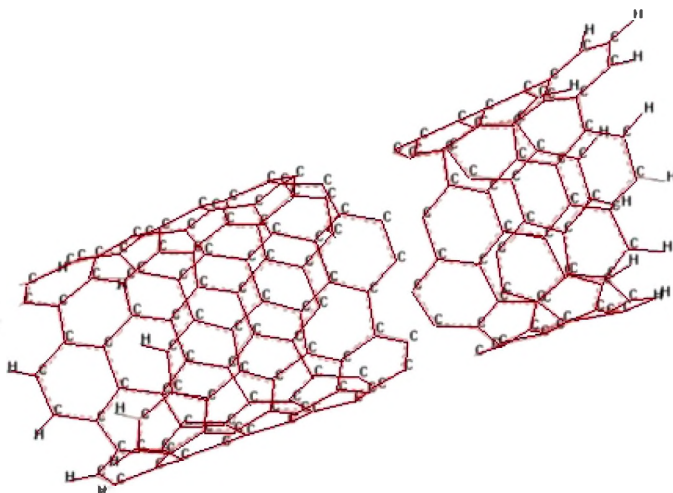


Рис. Л3.2. Разрыв нанотрубки

Учитывая неидеальность системы, введем поправочный эмпирический коэффициент $k = 0,001$, который учитывает неаддитивность изменения объема при разрушении структуры под влиянием внешней силы. Этот коэффициент учитывает, что при удалении хотя бы одного атома из структуры нанотрубки прочность остальных связей уменьшается, поэтому объем зоны разрушения будет меньше геометрического объема. Поэтому выражение (Л3.2) для модуля Юнга примет вид

$$E = \Delta U / (kV). \quad (\text{Л3.4})$$

В результате расчетов для нанотрубки из 240 атомов углерода получаем:

$U_0 = 1321,09$ ккал/моль (энергия нанотрубки);

$U_1 + U_2 = 1392,12$ ккал/моль (сумма энергий двух частей разделенной нанотрубки);

$\Delta U = U_0 - (U_1 + U_2) = -71,03$ ккал/моль = $-297,49$ Дж/моль.

Определим реальный объем разрыва как часть цилиндра, образованного атомным слоем:

$$V = l\pi r^2 = 1,4 \cdot 10^{-10} \cdot 3,14 \cdot 10^{-20} \cdot 3,6^2 = 57 \cdot 10^{-30} \text{ (м}^3\text{)}.$$

Переводим мольную энергию в энергию одной молекулы, для этого делим ΔU на число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Имеем $\Delta U/N_A = 49,6 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/моль}$.

Из (Л4.3) имеем:

$$E = \Delta U/(kV) = 49,6 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} / 57 \cdot 10^{-33} \text{ м}^3 = 0,86 \cdot 10^{10} \text{ Па} = 8,6 \text{ ГПа}.$$

Это значение превышает модуль Юнга для многих металлических сплавов и соответствует данным для коротких нанотрубок.

Вывод: таким образом, нанотрубки обладают уникальной прочностью, что позволяет использовать их для получения сверхпрочных композитов.

Задание

1. Сконструируйте структуру фрагмента наночастицы графена из системы, включающей 40—70 бензольных колец, с замещением концевых атомов водорода на атомы (молекулы) согласно своему варианту (табл. Л3.1), проведите расчеты по ММ+.

2. Сверните графеновую плоскость в нанотрубку через связи между концевыми атомами с последующей оптимизацией геометрии.

3. Оцените полную энергию нанотрубки.

4. Отдельно сконструируйте части нанотрубки, получаемые при ее разрыве, и оцените их энергии.

5. Рассчитайте энергию деформации нанотрубки и модуль Юнга.

6. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Таблица Л3.1

Варианты заданий по расчету нанотрубок

Номер варианта	Число бензольных колец в нанотрубке	Периферийные заместители водорода	Линия разрыва в долях от левого края нанотрубки
1	70	H	Середина
2	42	COOH	1/3

Номер варианта	Число бензольных колец в нанотрубке	Периферийные заместители водорода	Линия разрыва в долях от левого края нанотрубки
3	50	Br	2/3
4	40	F	Середина
5	44	Cl	1/4
6	50	NaO	1/3
7	48	OH	2/3
8	60	CH ₃	4/5
9	68	NH ₂	2/3
10	40	COOH	1/3
11	64	OH	2/3
12	42	C ₂ H ₅	Середина
13	50	H	1/3
14	40	NH ₂	1/4
15	44	OH	3/4
16	50	OH	1/5

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить модель нанотрубки.

Алгоритм построения модели нанотрубки:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают атом углерода;
- 2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят структуру графена с заданным количеством бензольных колец согласно варианту;
- 3) соединяют концевые атомы углерода между собой связью;
- 4) затем в меню **Build** запустить опцию **Add Hydrogens**. В этом случае происходит автоматическое добавление атомов водорода и осуществляется корректировка структуры в соответствии с законом строения органических соединений. То же самое позволяет выполнить опция **Model build**, которая корректирует межатомные расстояния и углы в соответствии с законами органической химии;
- 5) концевые атомы водорода нанотрубки заменяют определенные молекулы согласно варианту.

2. Созданную молекулярную структуру сохранить в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).

3. Провести расчет для нанотрубки методами молекулярной механики и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля MM+ и щелкают **ОК**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **ОК**. В левом нижнем углу интерфейсного окна программы HyperChem получают энергию нанотрубки (U_0).

4. Отдельно построить части нанотрубки. Повторить действия п.п. 2—3 для каждой части нанотрубки.

5. Рассчитать энергию деформации ΔU при разрыве нанотрубки, затем определить модуль Юнга согласно формуле (ЛЗ.4).

Контрольные вопросы и задания

1. В чем состоит причина повышенной прочности углеродных нанотрубок?
2. Дайте определение модулю Юнга.
3. Почему прочность углеродных нанотрубок превосходит прочность стали?
4. Связана ли прочность химических связей в углеродных структурах наночастиц с их механической прочностью?
5. Почему прочность материала увеличивается при добавлении в них небольшого количества нанотрубок в качестве наполнителей?

Литература

1. Бенда, А. Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Часть 1. Введение в материалы нанотехнологий. Углеродные наноструктуры : учебное пособие / А. Ф. Бенда ; Моск. гос. ун-т печати имени Ивана Федорова. — Москва : МГУП имени Ивана Федорова, 2013.
2. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков. — 4-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2020.
3. Полимерные нанокомпозиты / под редакцией Ю.-В. Май, Ю. Жонг-Жен. — Москва : Техносфера, 2011.
4. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.
5. Сухно, И. В. Углеродные нанотрубки : учебное пособие / И. В. Сухно, И. В. Бузько. — Краснодар : КубГУ, 2008.

Лабораторная работа № 4

Исследование электронного строения молекул полициклических органических полупроводников

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:
знать

— основные теоретические принципы полуэмпирических методов квантовой химии;

уметь

— выполнять простые квантохимические расчеты;

владеть

— методикой расчетов полуэмпирического метода РМЗ.

Цель работы: научиться исследовать электронную структуру молекул органических полупроводников в программной среде HyperChem 8.1 полуэмпирическим методом квантовой химии РМЗ и анализировать полученные результаты.

Необходимые теоретические сведения

Важное значение для разработки молекулярных устройств играет информация о физико-химических характеристиках молекул, таких как валентные углы, длины связей, энергии высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей молекул и т. д.

Из известной в квантовой химии теоремы Купманса следует приближенное равенство первых вертикальных потенциалов ионизации (ПИ) энергиям высших МО, а сродства к электрону (СЭ) приблизительно равны энергиям низшей свободных МО. Эти физические величины определяют потолок и дно запрещенной зоны в молекулах и кристаллах. Разность между этими параметрами приблизительно равна энергетической щели (аналог ширины запрещенной зоны) при условии, если молекулы находятся в газовой фазе, когда экситонная проводимость отсутствует, так как расстояние между молекулами сравнительно велико. Таким образом, определение таких энергий имеет важное значение.

В данной работе для приближенной оценки этих характеристик используем полуэмпирический метод РМЗ в среде HyperChem. Все полуэмпирические методы, в том числе РМЗ, используют валентное приближение — в расчет включают только валентные электроны (и орбитали). Построение модельных структур нанотрубок в среде HyperChem проводятся аналогично лабораторным работам 1—3.

Результаты расчетов электронной структуры молекул полуэмпирическим методом *PM3* необходимо сохранять в виде файла-отчета формата txt (**log-файл**), который трансформируется в Word по результатам расчета.

В табл. Л4.1 приведены поясняющие комментарии текста log-файла молекул.

Таблица Л4.1

Комментарии текста log-файла молекул

Опции	Комментарий
1. HyperChemlogstart -- ThuDec 02 09:40:28 2017	Указано время расчета
Geometryoptimization, SemiEmpirical, molecule = (untitled). PM3	Расчет проводится по параметрам оптимизации геометрии полуэмпирическим методом <i>PM3</i>
PolakRibiere optimizer	Оптимизация методом Полака — Рибера
Accelerate convergence = YES	Сходимость достигнута
Optimizationalgorithm=Polak-Ribiere	Алгоритм оптимизации геометрии
Criterion of RMS gradient = 0.1000 kcal/(A mol)	Сведения по процедуре ССП
Maximum cycles	Максимальное число циклов
Singlet state calculation	Расчет синглетного состояния
Numberofelectrons = 10	Число электронов
Number of Double Occupied Levels	Количество дважды занятых МО
ChargeontheSystem	Заряд молекулы
Total Orbitals	Полное число орбиталей молекулы
StartingPM3 calculationwith 8 orbitals E=-250.2167 kcal/molGrad=0.021 Conv=YES(2 cycles 7 points) [Iter=1 Diff=0.00000]	Сходимость двух процессов оптимизации геометрии
Eigenvalues (a.u.) and Eigenvectors	Собственные значения (энергетические уровни) и собственные векторы (коэффициенты МО-ЛКАО характеризуют вклад каждой АО в МО)
Density Matrix	Матрица плотности
ENERGIES AND GRADIENT	Расчет градиента по энергии
TotalEnergy, (kcal/mol)	Полная энергия
TotalEnergy(), a.u.	Полная энергия в атомных единицах
BindingEnergy() , (kcal/mol)	Энергия связей

Опции	Комментарий
IsolatedAtomicEnergy (), (kcal/mol)	Энергия изолированных атомов
ElectronicEnergy(), (kcal/mol)	Электронная энергия
Core-CoreInteraction(), (kcal/mol)	Энергия электрон-ядерного взаимодействия
Heat of Formation (), (kcal/mol)	Теплота образования
Gradient ,(kcal/mol/Ang)	Градиент при оптимизации геометрии
MOLECULAR POINT GROUPC*V	Точечная группа молекулярной симметрии
Eigenvalues(eV)	Энергии МО
Atomic orbital electron populations	Заселенность АО
Net charges and coordinates	Заряды и координаты атомов
ATOMIC GRADIENTS	Атомные параметры
Atom Z Gradients(kcal/mol/Angstrom)	Декартовы координаты атомов
Dipole (Debyes)	Дипольный момент МО остова и молекулы в целом его и проекции в декартовой системе
Point-Chg.	Ядерный скелет
SpHybrid	Гибридные МО
Sum	Суммарный дипольный момент
HyperChem logstop -- ThuDec 02 09:41:28 20--	Время окончания расчета

В качестве примера расчета по РМЗ рассмотрим простейшую молекулу, содержащую двойную связь C=O, — молекулу формальдегида CH₂O (рис. Л4.1). В этой молекуле σ-связи образуются за счет гибридных *sp*²-орбиталей атомов углерода. Свободная 2*p*_x-орбиталь углерода участвует в формировании π-связей с атомом кислорода.

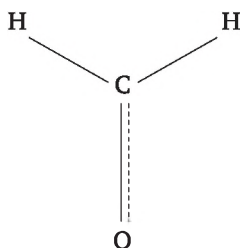


Рис. Л4.1. Структура молекулы формальдегида CH₂O

Ниже приведен пример результатов расчетов некоторых характеристик молекулы формальдегида CH_2O , отраженных в log-файле.

```
HyperChem log start -- Thu Apr 30 16:34:35 2020.
Geometry optimization, SemiEmpirical, molecule = (untitled).
PM3
PolakRibiere optimizer
Convergence limit = 0.0100000 Iteration limit = 500
Accelerate convergence = NO
Optimization algorithm = Polak-Ribiere
Criterion of RMS gradient = 0.0100 kcal/(A mol) Maximum cycles
= 600
```

```
RHF Calculation: / Расчет методом Хартри-Фока
Singlet state calculation
/ рассчитывается синглетное состояние
Number of electrons = 12
/ число электронов = 12
Number of Double Occupied Levels = 6
/ число дважды занятых уровней энергии = 6
Charge on the System = 0
/ заряд системы = 0
Total Orbitals = 10
/ полное число орбиталей = 10
Starting PM3 calculation with 10 orbitals
/ в начале расчета учитывается 10 орбиталей
E=-368.7855 kcal/mol Grad=0.006 Conv=YES(2 cycles 9 points)
[Iter=1 Diff=0.00000]
/ Полная энергия в ккал/моль, градиент энергии равен 0,006
ккал/моль, сходимость достигнута в двух циклах оптимизации геометрии по 9 точкам
```

Eigenvalues(a.u.) and Eigenvectors
(собственные значения и собственные векторы)

Mol. Orbital	1	2	3	4	5
Symmetry	1 A1	2 A1	1 B2	3 A1	1 B1
Eigenvalue	-38.12552	-24.22487	-17.14039	-16.40024	-14.32921
S O 1	0.78093	0.47378	0.00000	0.30736	0.00000
Px O 1	0.22059	-0.24092	-0.00000	-0.71776	0.00000
Py O 1	0.22059	-0.24092	-0.00000	-0.71776	0.00000
Pz O 1	0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.80324
S C 2	0.47344	-0.60503	-0.00000	0.00919	-0.0000
Px C 2	0.00000	0.00000	-0.62268	0.00000	0.00000
Py C 2	-0.27661	-0.27413	0.00000	0.54025	-0.00000
Pz C 2	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.00000	0.59566
S H 3	0.14289	-0.37167	-0.36846	0.22181	0.00000
S H 4	0.14289	-0.37167	0.36846	0.22181	-0.00000

Окончание таблицы

Mol. Orbital	6	7	8	9	10
Symmetry	2 B2	2 B1	4 A1	3 B2	5 A1
Eigenvalue	-10.63027	0.82677	2.70810	4.16064	6.66947
S O 1	0.00000	0.00000	0.05605	0.00000	-0.26092
Px O 1	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.20200	0.00000
Py O 1	0.00000	-0.00000	0.21204	0.00000	-0.57720
Pz O 1	-0.00000	0.59566	0.00000	0.00000	0.00000
S C 2	-0.0000	0.00000	-0.60853	-0.00000	0.19849
Px C 2	-0.27392	-0.00000	0.00000	0.73296	0.00000
Py C 2	-0.00000	0.00000	-0.17131	0.00000	-0.72604
Pz C 2	0.00000	-0.80324	-0.00000	-0.00000	-0.00000
S H 3	-0.39148	-0.00000	0.52547	-0.45933	0.12696
S H 4	0.39148	0.00000	0.52547	0.45933	0.12696
* в столбцах дано разложение МО по АО Mol. Orbital - номера МО Symmetry - группы симметрии МО Eigenvalue - значения энергии МО в эВ					

Density Matrix

(матрица плотности, показывает вклад плотности атомных орбиталей в матрицу плотности)

Mol. Orbital	S O 1	Px O 1	Py O 1	Pz O 1	S C 2
S O 1	1.85756	0.00000	-0.32497	-0.00000	0.17179
Px O 1	0.00000	1.91839	0.00000	-0.00000	-0.00000
Py O 1	-0.32497	0.00000	1.24377	-0.00000	0.48720
Pz O 1	-0.00000	-0.00000	-0.00000	1.29039	0.00000
S C 2	0.17179	-0.00000	0.48720	0.00000	1.18058
Px C 2	0.00000	0.29612	0.00000	0.00000	0.00000
Py C 2	-0.35967	0.00000	-0.76548	-0.00000	0.07974
Pz C 2	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.95691	0.00000
S H 3	0.00735	-0.18557	-0.07628	0.00000	0.58913
S H 4	0.00735	0.18557	-0.07628	-0.00000	0.58913
Mol. Orbital	Px C 2	Py C 2	Pz C 2	S H 3	S H 4
S O 1	0.00000	-0.35967	-0.00000	0.00735	0.00735
Px O 1	0.29612	0.00000	0.00000	-0.18557	0.18557
Py O 1	0.00000	-0.76548	-0.00000	-0.07628	-0.07628

Окончание таблицы

Mol. Orbital	Px C 2	Py C 2	Pz C 2	S H 3	S H 4
Pz O 1	0.00000	-0.00000	0.95691	0.00000	-0.00000
S C 2	0.00000	0.07974	0.00000	0.58913	0.58913
Px C 2	0.92554	0.00000	-0.00000	0.67334	-0.67334
Py C 2	0.00000	0.88705	0.00000	0.36439	0.36439
Pz C 2	-0.00000	0.00000	0.70961	-0.00000	0.00000
S H 3	0.67334	0.36439	-0.00000	0.99356	-0.16251
S H 4	-0.67334	0.36439	0.00000	-0.16251	0.99356
* в столбцах дано разложение МО по АО Mol. Orbital – номера МО Symmetry – группы симметрии МО Eigenvalue – энергии МО в эВ					

ENERGIES AND GRADIENT

Total Energy = -10209.3292634 (kcal/mol)
 / полная энергия в ккал/моль
 Total Energy = -16.269599782 (a.u.)
 / полная энергия в атомных ед.
 Binding Energy = -368.7854654 (kcal/mol)
 / энергия связей
 Isolated Atomic Energy = -9840.5437980 (kcal/mol)
 / энергия изолированных атомов
 Electronic Energy = -19247.2725376 (kcal/mol)
 / электронная энергия
 Core-Core Interaction = 9037.9432742 (kcal/mol)
 / энергия отталкивания ядерных оставов
 Heat of Formation = -34.1324654 (kcal/mol)
 / теплота образования
 Gradient = 0.0055427 (kcal/mol/Ang)
 / градиент энергии

MOLECULAR POINT GROUP

(точечная группа симметрии молекулы C_{2v})

Symmetry:	1 A1	2 A1	1 B2	3 A1	1 B1
Eigenvalue:	-38.125517	-24.224874	-17.140385	-16.400244	-14.329208
Symmetry:	2 B2	2 B1	4 A1	3 B2	5 A1
Eigenvalue:	-10.630270	0.826771	2.708097	4.160642	6.669469

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

(заселенность атомных орбиталей)

AO:	1 S O	1 Px O	1 Py O	1 Pz O	2 S C
	1.857560	1.918393	1.243769	1.290389	1.180582
AO:	2 Px C	2 Py C	2 Pz C	3 S H	4 S H
	0.925536	0.887047	0.709611	0.993556	0.993556

NET CHARGES AND COORDINATES

(заряды и декартовы координаты атомов, Z — заряд ядра атомов)

	Atom Z	Charge	Coordinates (Angstrom)			Mass (масса атомов в АЕ)
			x	y	z	
1	8	-0.310111	-0.32275	0.11438	-0.00000	15.99900
2	6	0.297223	-0.32275	1.31656	-0.00000	12.01100
3	1	0.006444	0.60474	1.89151	-0.00000	1.00800
4	1	0.006444	-1.25023	1.89151	0.00000	1.00800
*8 – соответствует кислороду 6 – углероду 1 – водороду						

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total	Пояснение
Point-Chg.	-0.000	1.826	0.000	1.826	дипольный момент за счет точечных
sp Hybrid	-0.000	0.337	0.000	0.337	дипольный момент поляризованных sp-гибридных облаков
Sum	-0.000	2.163	0.000	2.163	общий дипольный момент

HyperChem log stop -- Thu Apr 30 16:34:55 2020

/ дата и время окончания расчетов

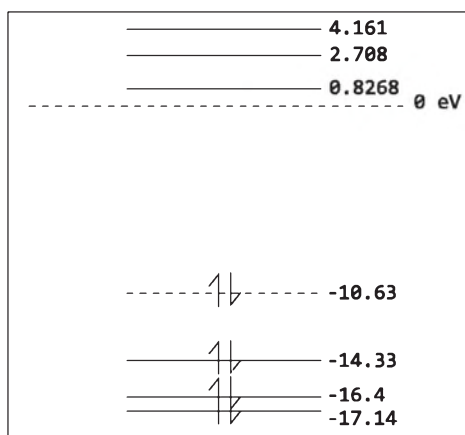


Рис. 14.2. Диаграмма распределения МО в молекуле формальдегида

Согласно теореме Купманса вертикальный ПИ молекулы равен 10,63 эВ, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными. Сродство к электрону достигает 0,83, что также близко к экспериментальному значению 0,40 эВ.

Определяем величину энергетической щели:

$$\Delta E = 10,63 \text{ эВ} - 0,83 \text{ эВ} = 9,8 \text{ эВ}.$$

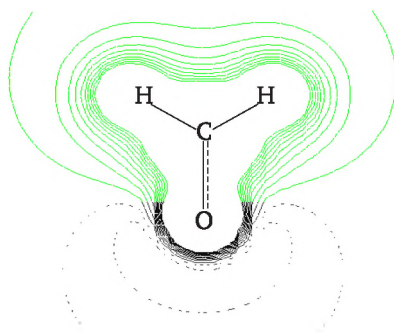


Рис. Л4.3. Распределение электрического потенциала молекулы формальдегида

Линии зеленого цвета показывают положительный заряд, черного — отрицательный.

Задание

1. Следуя примерам, проведите полный расчет молекул полициклических соединений — органических полупроводников, состоящих из бензольных и нафтоновых колец на основе исходных данных, указанных в табл. Л4.2:

— постройте диаграммы распределения МО в молекулах;
 — оцените аналог ширины зоны проводимости (энергетические щели) ΔE — разности энергий высшей занятой и низшей свободной МО: $\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$;

— проведите анализ распределения зарядов и электронной плотности;

— проведите анализ распределения электрического потенциала.


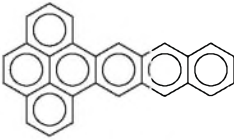

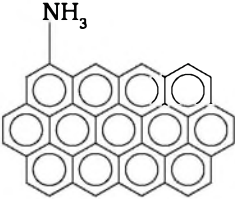
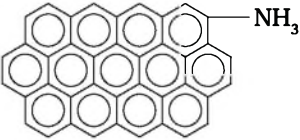
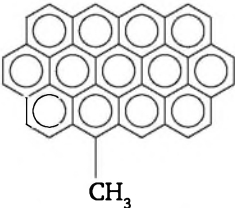
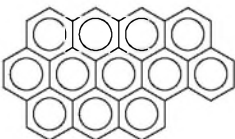
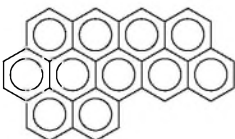
2. Оформите подробный отчет с итоговыми результатами (табл. Л4.3).

Таблица Л4.2

Структурные формулы молекул органических полупроводников

Номер варианта	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	Дипольный момент D
1		374	0,04
2		350	$3,58 \cdot 10^{-4}$

Продолжение табл. Л4.2

Номер варианта	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	Дипольный момент D
3		376	0,07
4		352	0,06
5		276	$3,28 \cdot 10^{-4}$
6		510	0,32
7		510	0,40
8		510	0,45
9		472	0,04
10		448	0,05

Окончание табл. Л4.2

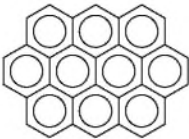
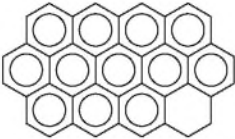
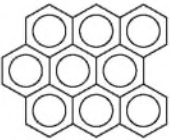
Номер варианта	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	Дипольный момент D
11		398	$4,5 \cdot 10^{-4}$
12		498	0,56

Таблица Л4.3

Таблица с расчетными значениями ПИ и СЭ

Номер варианта	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	Дипольный момент D	Молекулярный фрагмент (М)		Свободно-радикальный фрагмент (R) без атома Н	
				ПИ, эВ	СЭ, эВ	ПИ, эВ	СЭ, эВ
1		374	0,04				

Порядок выполнения работы

1. Создать указанную молекулу в программной среде HyperChem и сохранить в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).
2. Провести оптимизацию, предварительно выбрав метод молекулярной механики **Molecular Mechanics (MM+)**.

Алгоритм:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля **MM+** и щелкают **ОК**;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **ОК**.

3. Определить геометрические характеристики молекулы: длины связей и валентные углы.

4. Выполнить оценку электронной структуры молекулы полуэмпирическим методом (с этой целью в пункте меню **SetUp** выбирается опция «Метод расчета»).

После завершения расчета при заданных параметрах проводится оптимизация геометрии.

Алгоритм расчета методом РМЗ с оптимизацией геометрии:

1) в пункте меню **File** выбирают **Start Log** (создание файла отчета); файлу присваивают название и устанавливают Quantum print level = 9;

2) в пункте меню **Setup** выбирают **Semi empirical methods** и затем нажимают опцию **РМЗ**. Далее после нажатия **options** выбирают заряд и мультиплетность;

3) выполняют расчет с полной оптимизацией молекулярной геометрии выбором пункта **Geometry Optimize** в меню **Compute**;

4) по завершении работы соответствующей программы расчета, когда появляется надпись Conv = YES, закрывают соответствующий файл отчета *.log нажатием пункта **Stop Log** в меню **File**.

5. Сопоставить структурные параметры молекулы, рассчитанные методами ММ и РМЗ, с экспериментальными параметрами из справочных данных и выполнить анализ точности расчетов.

6. Получить графическое изображение ВЗМО и НВМО, диаграммы энергетических уровней (разложение ВЗМО и НСМО по атомным орбиталям автоматически проводится в log-файле).

Алгоритм получения графического изображения МО:

1) в меню **Compute** выбирают пункт **Orbitals**;

2) в пункте меню **Orbitals** щелкают кнопкой на номер нужной МО и на **3D**; затем на кнопку **OK**.

При необходимости картинку можно скопировать. Для этого в меню **Edit** нажимают **Copyimage**.

7. Построить распределение электростатического потенциала и визуализация неподеленных электронных пар.

Алгоритм построения распределения электростатического потенциала:

1) в меню **Compute** выбирают пункт **Plot molecular properties**;

2) в окошке нажимают **Electrostatic potencial** и устанавливают **2D**, затем нажимают **OK**.

Зеленым цветом отображается положительный заряд, черным цветом — отрицательный.

Алгоритм построения распределения зарядов и электронной плотности:

1) в меню **Compute** выбирают пункт **Plot molecular properties**;

2) в окошке нажимают **Total Charge Density** и устанавливают **2D**, затем нажимают **OK**.

8. Оформить отчет.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое дипольный момент?
2. Назовите единицы измерения дипольных моментов.
3. Что такое электронная плотность молекулы?
4. Дайте описание исследование молекулы: укажите sp^2 - и sp^3 -атомы углерода, сделайте выводы о планарности молекулы.
5. Объясните, почему молекула имеет или не имеет дипольный момент.
6. Как оценить ПИ и СЭ, используя энергетическую диаграмму молекулы и данные по собственным значениям матрицы Хартри — Фока — Рутана?
7. Объясните диаграмму распределения электронной плотности и электрического потенциала в молекулах.
8. В чем заключается метод самосогласованного поля Хартри — Фока?
9. Какие ограничения имеет метод РМЗ?
10. Как вы понимаете оптимизацию геометрии молекулы?

Литература

1. Грибов, Л. А. Квантовая химия : учебник / Л. А. Грибов, С. П. Муштаков. — Москва : Гардарики, 1999.
2. Клар, Э. Полициклические углеводороды : перевод с английского / Э. Клар. — Москва, 1971. Т. 1, 2.
3. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. — Москва : Мир ; АСТ, 2003. — 683 с.
4. Iechi, H. Characterization of zinc oxide and pentacene thin film transistors for CMOS inverters IEICE trans electron / H. Iechi, Y. Watanabe, H. Yamauchi, K. Kudo // Oxford journal Mathematics & Physical Sciences. — 2008. — Vol. E91-C. — № 12. — P. 1843—1847.
5. Mitsuhashi, R. Superconductivity in alkali-metal-doped picene / R. Mitsuhashi [et al.] // Nature. — March 2010. — Vol. 464. — P. 76—79.
6. Tang M. L. Ambipolar, high performance, acene-based organic thin film transistors / M. L. Tang [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130 (19). — P. 6064— 6065.

Лабораторная работа № 5

Имитационное моделирование процесса формирования эндоэдральных фуллеренов

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— структурные особенности фуллеренов;

уметь

— прогнозировать устойчивость эндоэдральных фуллеренов;

владеть

— основами метода молекулярной механики для исследования структуры эндоэдральных фуллеренов.

Цель работы: исследовать энергию образования гипотетических структур эндоэдральных фуллеренов путем имитационного моделирования методом молекулярной механики.

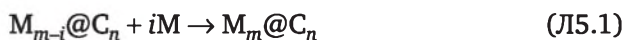
Необходимые теоретические сведения

Эндоэдральные фуллерены (эндофуллерены) содержат внутри фуллереновой полости атомы или малые молекулы. Различают два типа эндоэдральных фуллеренов. В первом случае инкапсулированные частицы не связаны с углеродным каркасом фуллерена, поэтому такие эндоэдральные фуллерены можно рассматривать как супрамолекулы. Во втором случае внедренные частицы образуют химические связи с углеродным каркасом фуллерена. Наибольший интерес представляю эндоэдральные фуллерены первого типа, так как они обладают уникальными физико-химическими свойствами и имеют перспективу как объекты нанoeлектроники, наномедицины и катализаторы.

Эндоэдральные фуллерены принято обозначать формулой $M_t@C_n$, где M — атом или молекула внедрения; t — количество атомов (или молекул) внедрения; n — количество атомов углерода в молекуле фуллерена. По существующим представлениям, при образовании эндофуллерена внедренный атом передает свои валентные электроны на углеродную оболочку.

Объекты исследования: гипотетические фуллерены C_{120} и C_{60} , инкапсулированные частицами в виде различных атомов и малых молекул.

Процес инкапсулирования представим в виде химической реакции:



где i — число инкапсулированных атомов или малых молекул от 1 до m .

Исходные молекулы фуллерена C_{60} и C_{120} следует выбрать из библиотеки системы HyperChem.

Оценку образования структуры включения проводят по формуле

$$\Delta E = E_m - E_{m-i}, \quad (Л5.2)$$

где E_m — полная энергия молекулы исходного фуллерена; E_{m-i} — полная энергия молекулы инкапсулированного эндофуллерена.

Очевидно, если $\Delta E > 0$, стабильность структуры включения уменьшается, при $\Delta E < 0$ стабильность структуры включения увеличивается по сравнению с исходным фуллереном.

Задание

1. Рассчитайте энергию молекулы инкапсулированного эндофуллерена, последовательно увеличивая количество атомов и простых молекул внутри фуллереновой наночастицы.

2. Спрогнозируйте устойчивость молекулярных структур.

Таблица Л5.1

Варианты заданий по расчету фуллеренов

Номер варианта	Фуллерен	Структура включения	Число молекул, i	Молекулы, инкапсулированные в фуллерен, M
1	C_{60}	$M_i@C_{60}$	1—10	H, He
2	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—20	Na, Li
3	C_{60}	$M_i@C_{60}$	1—10	Na, Li
4	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—20	K, Ne
5	C_{60}	$M_i@C_{60}$	1—10	B, N_2
6	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—20	CH_4
7	C_{60}	$M_i@C_{60}$	1—10	Mg, Ba
8	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—20	C_2H_2 , C_6H_5
9	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—10	CO_2 , CO
10	C_{60}	$M_i@C_{60}$	1—20	Be
11	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—10	Mg
12	C_{120}	$M_i@C_{120}$	1—20	H_2

3. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить модель молекулы фуллерена. Для этого надо воспользоваться библиотекой программы HyperChem, в которой содержится готовая структура фуллерена.

2. Провести расчет для фуллерена методом молекулярной механики MM+ и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля MM+ и щелкают **OK**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**. В левом нижнем углу интерфейсного окна программы HyperChem получают энергию структуры фуллерена.

3. Далее во внутреннюю полость фуллерена внедряется молекулярная структура согласно варианту задания (см. табл. Л5.1) и проводится расчет методом молекулярной механики MM+ с последующей оптимизацией геометрии.

4. Затем поочередно надо продолжать внедрять молекулы в полость фуллерена до тех пор, пока не произойдет переполнение, при этом в таблице фиксировать количество внедренных молекул и значения энергии структуры.

5. Далее проводится оценка изменения энергии структуры фуллерена от количества включения молекул в его полость согласно формуле (Л5.2).

6. В программной среде Excel строятся графические зависимости изменения энергии структуры фуллерена от количества внедренных атомов i .

7. Проводится анализ полученных результатов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие виды химических связей существуют в эндоздральных фуллеренах?

2. Объясните, чем обусловлен предел заполнения полости фуллеренов.

3. Какие области применения фуллеренов вы знаете?
4. Какой тип гибридизации атомов углерода реализуется в молекулах фуллерена?
5. Какое наименьшее число атомов углерода может образовать фуллереновая структура?

Литература

1. *Конарев Д. В.* Ионные и ион-радикальные соединения фуллеренов. Молекулярный дизайн, синтез, структура и свойства : Автореферат диссертации на соискание степени доктора химических наук. — Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2012.
2. *Лозовик, Ю. Е.* Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов / Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов // Успехи физических наук. — 1997. — Вып. 7. — С. 751—770.
3. *Стариков, А. Г.* Квантохимическое исследование эндоэдральных фуллеренов / А. Г. Стариков [и др.] // Российский химический журнал. — 2007. — Т. 51. — № 5. — С. 107—120.
4. *Суздаев, И. П.* Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — Москва : Либроком, 2009. — С. 282—304.

Лабораторная работа № 6

Исследование электронной структуры нафто-ароматических производных циркумантрацена

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— основные теоретические принципы полуэмпирических квантово-химических методов;

уметь

— проводить квантово-химические расчеты структуры молекул полициклических углеводородов и соответствующих свободных радикалов;

владеть

— методикой оценки структуры молекул и свободных радикалов полициклических углеводородов с применением экспериментальных и расчетных данных.

Цель работы: исследование электронной структуры молекул и свободных радикалов полициклических углеводородов — производных циркумантрацена квантово-химическим методом.

Необходимые теоретические сведения

Циркумантрацен (ЦА) $C_{40}H_{16}$ -phenanthro[3,4,5,6-bcdef]ovalene содержит 13 конденсированных бензольных колец. Этот углеводород имеет высокую, по сравнению с другими углеводородами, молярную массу 496,6 углеродных ед., его температура плавления — 488 К. Рентгеноструктурным анализом установлено, что ЦА представляет из себя темно серые призматические иглоподобные моноклинные кристаллы. Согласно исследованиям, проведенными Г. Инокачи и др., ширина запрещенной зоны в кристаллическом ЦА составляет 1,8 эВ, в пленке лентгмюровского типа — 1,9 эВ, в многослойной пленке — 1,7 эВ¹. По данным ФЭС² ПИ составляет 5,5 эВ. Из этих данных следует, что ЦА является органическим полупроводником.

ЦА принадлежит к классу полициклических ПАУ, состоит из девяти конденсированных колец, является органическим полупроводником. Для этого соединения характерна прыжковая проводимость

¹ Inokuchi H. et al. Electrical conductivity of circumanthracene // Nature. 1965. № 205. P. 64.

² Turner W. Ionization potentials // Advances in Physical Organic Chemistry. 1966. Vol. 4. P. 31—71.

по экситонному типу. Изменяя структуру ЦА путем его гидрирования и замещения части бензольных колец на нафтеновые, можно изменять электронную структуру.

Известно, что методы оценки ПИ и СЭ в квантово-химических расчетах основаны на теореме Купманса, выполняются приближенно, так как в больших молекулярных системах методы самосогласованного поля, особенно полуэмпирические методы, плохо учитывают эффекты корреляции. Особенно плохо поддаются расчету системы с открытыми электронными оболочками, например стабильные свободные радикалы, для которых используется ограниченный по спинам электронов метод Хартри — Фока *RHF*. Поэтому для «улучшения» оценок характеристик электронной структуры (ПИ и СЭ) можно корректировать расчетные данные с учетом фотоэлектронных спектров для ПИ и данных по электронному захвату или полярографии для СЭ. Это позволяет использовать не очень надежные методы *RHF* и *PM3* для расчета структур с открытыми оболочками, например стабильных свободных радикалов.

Так, обработкой данных экспериментов и расчетов полициклических углеводородов методом наименьших квадратов были получены¹ зависимости для корректировки расчетных значений ПИ и СЭ, найденных методом *RHF*.

Эти зависимости имеют следующий вид:

$$\text{ПИ}_E = A_1 \text{ПИ}_C + A_2, \quad (\text{Л6.1})$$

где $A_1 = 0,83$; $A_2 = 1,51$ эВ.

$$\text{СЭ}_E = A_3 \text{СЭ}_C + A_4, \quad (\text{Л6.2})$$

где $A_3 = -0,46$; $A_4 = 1,45$ эВ.

Кроме того, получены данные, которые позволяют рассчитать ПИ и СЭ не только для молекул, но и для свободных радикалов по следующим зависимостям²:

$$\text{ПИ}_R = A_5 \text{ПИ}_M + A_6, \quad (\text{Л6.3})$$

где ПИ_M , ПИ_R — соответствующие потенциалы ионизации для молекул и свободных радикалов, эВ; $A_5 = 0,72$; $A_6 = 0,36$ эВ;

$$\text{СЭ}_R = A_7 \text{СЭ}_M + A_8, \quad (\text{Л6.4})$$

где СЭ_M , СЭ_R — соответствующее сродство к электрону для молекул и свободных радикалов, эВ; $A_7 = -0,60$; $A_8 = 2,78$ эВ.

¹ Шуткова С. А. Структурно-химические свойства наночастиц нефтяных асфальтенов и способ получения электропроводящих материалов на их основе : дисс. ... канд. техн. наук. Уфа : УГНТУ 2013.

² Там же.

Оценка ширины зоны проводимости (энергетической щели):

$$E_g = \text{ПИ} - \text{СЭ}, \quad (\text{Л6.5})$$

где ПИ — потенциалы ионизации для молекул, эВ; СЭ — сродство к электрону для молекул, эВ.

Задание

1. Проведите квантово-химический расчет нафтоароматических молекул производных циркумантрацена (табл. Л6.1) по методу РМЗ с помощью программного комплекса HyperChem 8.1 или Gaussian и анализ полученных результатов.

2. Проведите оценку ПИ и СЭ молекул и свободных радикалов на основе производных циркумантрацена с использованием полуэмпирических зависимостей (Л6.1)—(Л6.4).

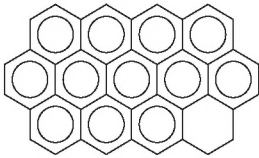
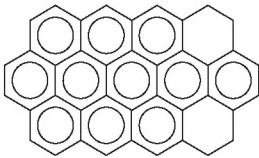
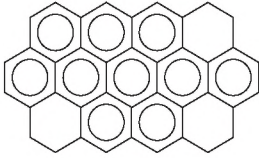
3. Оцените ширину зоны проводимости (энергетической щели) по формуле (Л6.5).

4. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде табл. Л6.2;
- выводы по полученным результатам.

Таблица Л6.1

Варианты заданий: электронная структура полициклических соединений

Номер варианта	Соединение
1	
2	
3	

Окончание табл. Лб.1

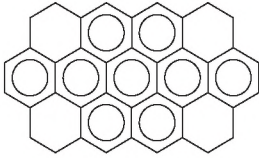
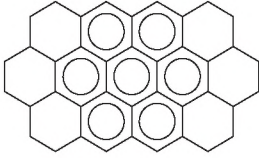
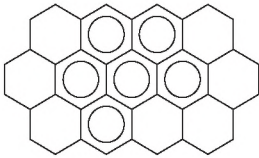
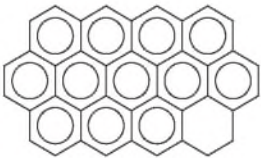
Номер варианта	Соединение
4	
5	
6	

Таблица Лб.2

**Электронная структура молекул и свободных радикалов
молекулы полициклических соединений**

Номер вари- анта	Соединение	Молекуляр- ный фраг- мент (М)		Свободно- радикаль- ный фраг- мент (R) без атома Н		Ширина запрещен- ной зоны, эВ
		ПИ _М , эВ	СЭ _М , эВ	ПИ _Р , эВ	СЭ _Р , эВ	
1	

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную полициклическую структуру.

Алгоритм построения:

1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают атом углерода;

2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят полициклическую структуру согласно варианту.

2. Провести квантово-химический расчет нафтеноароматических молекул производных циркумантрацена (см. табл. Л6.1) по методу PM3 и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — полуэмпирический метод молекулярной механики (**Semi-empirical**), затем нажимают пункт выбора силового поля **PM3** и щелкают **OK**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**;

3) далее в меню **Compute** выбирают опцию **Orbitals**. В раскрывшемся окне будут изображены электронные орбитали молекулярной структуры. Для того чтобы появились численные значения энергии каждой орбитали, то под изображением необходимо отметить галочкой пункт **Labels**;

4) так как нас интересуют ВЗМО и НСМО (согласно теореме Купманса, численно равные ПИ и СЭ и взятые с обратным знаком) то выделяем мышкой нужный участок (энергетическую щель) для увеличения изображения. При нажатии **Zoom Out** изображение электронных уровней возвращается в исходный вид;

5) численные значения рассчитанных ПИ и СЭ заносятся в табл. Л6.2.

3. Далее ПИ и СЭ определяются с учетом их корректировки на экспериментальные данные, согласно формулам (Л6.1)—(Л6.2).

4. Затем согласно формулам (Л6.3) и (Л6.4) оцениваются значения ПИ и СЭ для расчета открытых оболочек свободных радикалов полициклической структуры.

5. После по формуле (Л6.5) определяется ширина запрещенной зоны (энергетической щели).

6. Все полученные значения заносятся в табл. Л6.2, и проводится анализ полученных результатов.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите примеры полициклических ароматических углеводородов. В чем заключается особенности их структуры?

2. Укажите особенности химической и электронной структуры циркумантрацена.

3. В чем заключаются ограничения метода самосогласованного поля для расчета структуры полициклического углеводорода?

4. Укажите недостатки и преимущества для расчета электронной структуры полициклических углеводородов.

5. Почему СЭ радикала превышает СЭ молекулы?

6. В чем причина низких потенциалов ионизации полициклических углеводородов?

Литература

1. *Malloci G.* Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: a systematic (time-dependent) density functional theory study / G. Malloci [et al.] // *Chemical Properties*. — 2011. — P. 2—26.
2. *Mistry A.* Non-kekule poliaromatic hydrocarbons : Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy in chemistry / A. Mistry. — Universiti of Warwick, 2016.
3. *Petrushenko I. K.* DFT study on adiabatic and vertical ionization potentials of graphene sheets // *Advances in Materials Science and Engineering*. — 2015. — P. 1—7.

Лабораторная работа № 7¹

Исследование молекулярной структуры алкилзамещенных нафтно-ароматических производных циркумантрацена и нанокластеров на его основе

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— теоретические и практические основы применения метода молекулярной механики для исследования сложных наночастиц и нанокластеров на их основе;

уметь

— исследовать сложные молекулярные структуры, образующие нанокластеры, состоящих из димеров, тримеров больших молекул;

владеть

— расчетами геометрических параметров для сложных молекулярных структур (двугранный угол, расстояние между молекулярными плоскостями, высоту и др.), а также электронные характеристики, такие как фактор полярности, дипольный момент и др.

Цель работы: исследование структурных характеристик алкилзамещенных нафтно-ароматических производных циркумантрацена и нанокластеров на его основе методом молекулярной механики ММ+.

Необходимые теоретические сведения

Необходимые теоретические сведения о циркумантраcene приведены в предыдущей лабораторной работе № 6.

Известно что сложные молекулы обладают повышенной способностью к межмолекулярному взаимодействию через образование водородных связей и вандерваальсовых кластеров (ассоциатов). Эти структуры формируются за счет вандерваальсовых сил, которые имеют квантовую и классическую электромагнитную природу. К таким силам относятся дисперсионные силы, силы индукционного взаимодействия и ориентационные взаимодействия. Эти силы проявляются при достаточно больших расстояниях между частицами — до 3—4,5 Å. В общем случае энергия вандерваальсового взаимодействия

$$E = E_{or} + E_{ind} + E_{disp} + E', \quad (Л7.1)$$

где E_{or} — энергия ориентационного взаимодействия, вносит вклад в том случае, когда молекула способна к сильному диполь-диполь-

¹ Разработано совместно с кандидатом химических наук С. А. Шутковой.

ному, диполь-квадрольному и к другим электростатическим взаимодействиям; E_{ind} — энергия ориентационного взаимодействия, учитывает взаимодействие точечного заряда с диполем или диполя с индуцированным диполем; E_{disp} — энергия дисперсионного взаимодействия, возникающая при дальнем взаимодействии электронных оболочек; E' — энергия сил иных межмолекулярных взаимодействий электромагнитной и квантовой природы, которые играют роль для больших частиц и проявляются на различных расстояниях, например сил Каземира.

Для слабополярных молекул, к которым относится большинство углеводородов, вносят вклад силы дисперсионного взаимодействия. Полное выражение для дисперсионного взаимодействия может быть записано в виде ряда

$$E^D = -C_1 \cdot r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} - \dots, \quad (Л7.2)$$

где C_1, C_2, C_3, \dots — положительные константы, зависящие от электронных свойств и относительной ориентации взаимодействующих молекул; r — расстояние между молекулами.

Наибольший вклад вносят силы, вызванные возбуждением электронов в молекулах в результате их взаимодействия.

Считая, что средние значения энергий электронных оболочек молекул пропорциональны энергиям их ионизации, Лондон предложил формулу для C_1

$$C_1 = \frac{3}{2} \alpha_R \alpha_T \frac{\overline{E_R} \cdot \overline{E_T}}{\overline{E_R} + \overline{E_T}}, \quad (Л7.3)$$

где α_R, α_T — поляризуемости двух взаимодействующих молекул или наночастиц, м³; $\overline{E_R}, \overline{E_T}$ — средние энергии возбуждения (энергиями ионизации), эВ.

Метод молекулярной механики через потенциалы межчастичного взаимодействия (см. параграф 1.9) позволяет учесть эти силы, поэтому этот метод можно применять для исследования нанокластеров и сложных биологических молекул.

Задание

1. Исследуйте молекулярную структуру замещенных производных циркумантрацена:

- постройте структуры молекул и проведите расчеты по ММ+;
- определите значения двугранного угла α между виртуальными плоскостями ароматических и нафтоновых колец структур 1 и 2 циркумантрацена (рис. Л7.1);
- в структурах 3—6 (см. табл. Лб.1) определите двугранный угол α между плоскостью нафтонового кольца и плоскостью ароматических колец; вычислите его среднее значение;

— вычислите $\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}}$ — отношение числа атомов углерода в состоя-

нии sp^2 -гибридизации к числу атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации.

— заполните табл. Л7.1.

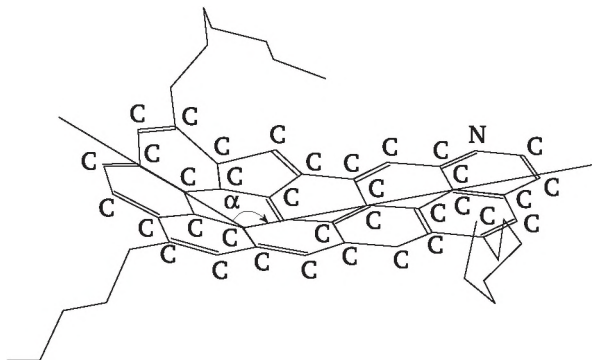


Рис. Л7.1. Вогнутая структура молекулярного фрагмента замещенного циркумантрацена чашеобразной формы

Таблица Л7.1

Молекулярная структура циркумантрацена

Номер опыта	Модельное вещество	Молекулярная масса, а.е.м.	C/H	$\frac{n_{sp^2}}{n_{sp^3}}$	Дипольный момент D	Двугранный угол α , градусы
...

2. Исследуйте молекулярную структуру димеров производных циркумантрацена:

— постройте структуры, состоящие из двух молекул производных циркумантрацена (табл. Л6.1, структура 1), соединенных между собой алкильной цепочкой (число атомов углерода в алкильной цепочке равно четырем);

— проведите расчеты методом ММ+. Определите значения угла β (рис. Л7.2) между плоскостями нафтенно-ароматических колец соединения и расстояние r между крайними атомами C_1 и C_2 (рис. Л7.3) в структуре димера.

3. Исследуйте молекулярную структуру из цепочек полициклических углеводородов:

— постройте структуры, состоящие из трех молекул полициклических углеводородов (тримеры) структуры 1 из табл. Л6.1. Соедините эти молекулы между собой двумя алкильными цепочками, состоящими из четырех атомов углерода;

— проведите расчеты методом ММ+. Определите расстояния h между соседними молекулярными плоскостями (рис. Л7.4). Вычислите среднее значение h . Определите значения угла между молекулярными плоскостями и угол γ между алкильной цепочкой и виртуальной плоскостью бензольных колец тримера.

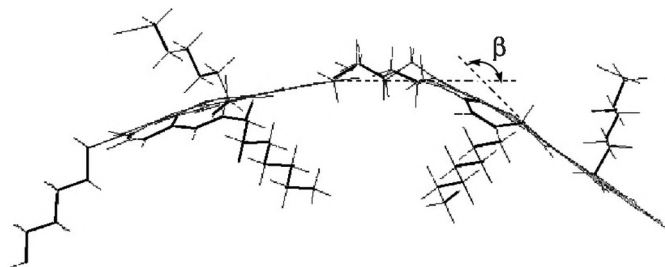


Рис. Л7.2. Угол β между виртуальными плоскостями двухмолекулярного фрагмента (димера)

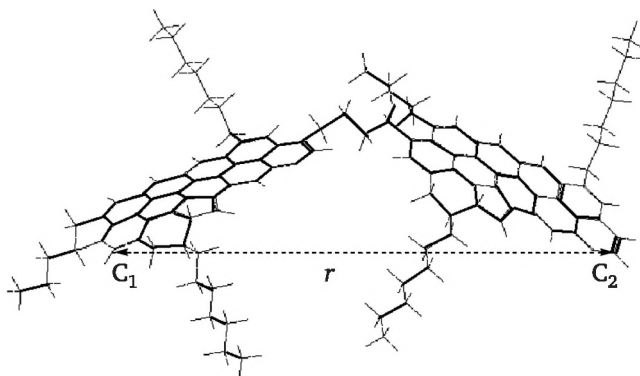


Рис. Л7.3. Расстояние r между крайними атомами C_1 и C_2

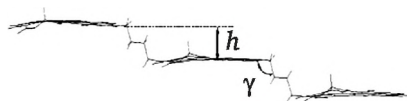


Рис. Л7.4. Структура молекулярного фрагмента

4. Исследуйте молекулярную структуру кластеров:

— выполните построения структур кластеров, включающих от 2 до 6 нафтно-ароматических плоскостей тримеров структуры 1 из табл. Л6.1;

— определите среднее расстояние h между плоскостями молекулярных плоскостей, диаметр кластера d и его толщину H (рис. Л7.5);

— заполните табл. Л7.2 для структур полициклических углеводородов, изображенных в табл. Л6.1.

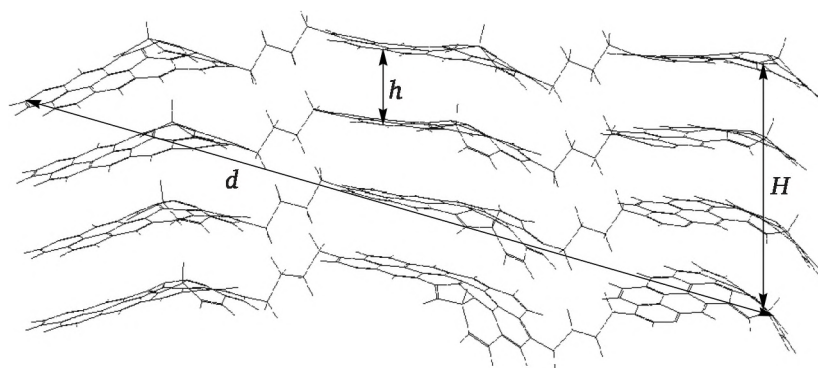


Рис. П7.5. Структура кластера, образованного молекулами циркумантрацена, содержащая четыре его пластины

Таблица П7.2

Структурно-химические характеристики кластеров

Количество нафтно-ароматических плоскостей	Молекулярная масса, а.е.м	Межплоскостное расстояние h , нм	Высота кластера H , нм	Диаметр d , нм
2				
3				
4				
5				
6				

5. В выводах к лабораторной работе укажите, как влияет количество молекул в нанокластере на межплоскостные расстояния и геометрические параметры молекул — валентные и торсионные углы, длины связей.

Порядок выполнения работы

1. Создать указанную молекулу в программной среде HyperChem и сохранить в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).
2. Провести оптимизацию, предварительно выбрав метод молекулярной механики **Molecular Mechanics (MM+)**.

Алгоритм:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — метод молекулярной механики (**Molecular Mechanics**), затем нажимают пункт выбора силового поля **MM+** и щелкают **OK**;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**.

3. Определить геометрические характеристики молекулы: длины связей и валентные углы, двухгранные углы, отношение числа атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации к числу атомов углерода в sp^3 -гибридизации, среднее значение между плоскостями.

Алгоритм определения двугранного угла:

- 1) в панели управления HyperChem выбирается кнопка **Select**;
 - 2) затем выделяются три точки искомого угла: а) атом углерода первой плоскости/ молекулярной структуры; б) атом углерода на стыке двух плоскостей (вершина искомого угла); в) атом углерода второй плоскости/ молекулярной структуры;
 - 3) в нижнем левом углу рабочей панели HyperChem появятся значения угла в градусах.
-

4. Проводится анализ полученных значений.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение вандерваальсовых сил, действующих между молекулами.
2. Чем вандерваальсовы силы отличаются от сил, обуславливающих водородную и ковалентную связь в молекулах?
3. Чем нанокластеры отличаются от молекул?
4. Могут ли инертные газы образовывать нанокластеры?
5. Как, на ваш взгляд, изменяются оптические и электрические свойства нанокластера с увеличением числа слоев в нанокластерах?
6. Чем нанокластер отличается от квантовой точки?

Литература

1. Доломатов, М. Ю. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М. Ю. Доломатов [и др.] // Нефтехимия. — 2020. — Т. 60. — № 1. — С. 20—25.
2. Каплан, И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы : перевод с английского / И. Г. Каплан. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017.
3. Рамбиди, Н. Г. Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.

Лабораторная работа № 8

Исследование энергии образования поляронов во фрагментах полиацетилена неэмпирическим методом квантовой химии

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— основные электронные характеристики полисопряженных полимеров-полупроводников;

уметь

— использовать простые методы квантовой химии для оценки основных электронных характеристик полимерных полупроводников;

владеть

— навыками расчетов простых полимерных цепочек с применением квантовой химии.

Цель работы: расчет электронных характеристик молекулярного и ионизированного акцепторными примесями фрагмента полиацетилена $(\text{CH}=\text{CH})_n$.

Необходимые теоретические сведения

Полиацетилен (ПА) относится к классу полисопряженных полимеров, в молекулах которых имеется связанная система взаимодействующих π -электронов. Химическая формула ПА $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ или $(\text{CH})_n$. ПА получают путем каталитического синтеза из молекул ацетилена, пропуская ацетилен через раствор катализатора, например триэтилалюминия $(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$, при температурах до 180 °С. Молярная масса полимера в гелеобразном состоянии составляет 20—36 тыс. углеродных единиц. ПА не растворяется в органических растворителях и существует в кристаллической и аморфной форме, его плотность около 1,1 г/см³. ПА является устойчивой структурой и выдерживает нагревание до 300 °С. При нагревании выше 100 °С цис-форма переходит в транс-форму. При высокой температуре ПА превращается в аллотропную модификацию углерода — карбин.

По результатам микроскопических исследований и рентгеноструктурных исследований, ПА обладает нетековой (фибрилярной) структурой с диаметром нитей до 80 нм и размерами кристаллитов 7—12 нм. Кроме того, ПА содержит значительную

концентрацию неспаренных электронов. В отличие от обычных веществ для ПА характерна высокая концентрация парамагнитных центров, которая свидетельствует о существовании в структуре стабильных радикалов. Чистый ПА является диэлектриком. Имеется высокая электропроводность у допированных донорами и акцепторами электронов молекул полимера, наблюдается появление металлической проводимости. При легировании цис-ПА ширина запрещенной зоны изменяется от 0,5 до 1,5 эВ. В транс-ПА ширина зоны порядка 0,3 эВ, причем проводимость увеличивается в миллиард раз. Этот эффект превращения диэлектрика в органический металл при допировании иодом был обнаружен группой японского химика Хидэки Ширакавы.

Аномально высокая проводимость ПА на первый взгляд противоречит известной в физике молекул теореме Пайрлса, согласно которой в одномерной цепочке молекул должно произойти расщепление энергетической зоны Брюллюэна, поэтому состояние с нулевой шириной зоны проводимости фактически невозможно. Теоретические исследования показали, что такое явление возможно, так как ПА не является вполне одномерной системой, потому что имеет цис-и транс-конфигурацию, которая не двумерна. Кроме того, теорема Пайрлса не учитывает взаимодействие электронов между собой. Теория У. Су, Д. Шиффера и А. Хиггера¹, подтвержденная экспериментами, показывает, что металлическая проводимость ПА обусловлена так называемыми топологическими дефектами структуры полимера (дефекты, которые не разрушают целостность структуры). Эти дефекты называют топологическими солитонами, и они могут свободно перемещаться вдоль полимерной цепи. Солитон представляет собой одиночную, устойчивую волну, которая, распространяясь в среде, ведет себя подобно частице и сохраняет устойчивость при взаимодействии с дефектами и другими волнами. С химической точки зрения возникновение солитонов связано с чередованием одинарных и двойных связей в молекуле ПА.

Таким образом, образование солитонов приводит к повышению электропроводности, так как рассеяние этих волн аномально низкое. При удалении или добавлении электронов образуются солитоны и антисолитоны. Нейтральные солитоны и антисолитоны обладают нулевым зарядом и спином электрона ($\pm 1/2$), так как связывают электроны. На рис. Л8.1 приведена потенциальная энергия двух атомов углерода $-C-C-$. Колебания атомов вблизи минимума энергии под влиянием связи создают солитоны, которые перемещаются вдоль цепочки.

¹ Su W. R., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Solitons in polyacetylene // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 42. № 25. P. 1698—1701; Heeger A. J. Nobel lecture semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Rev. Mod. Phys. 2001. Vol. 73. № 3. P. 681—700.

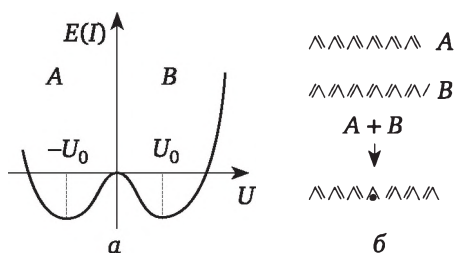
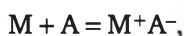


Рис. 18.1. Зависимость потенциальной энергии, приходящейся на углеродный атом, от смещения U для ПА (а) и фаза колебаний в состоянии А и состоянии В, а также дефект на границе двух фаз — солитон (б)¹

С другой стороны, при удалении электронов донором в молекуле ПА образуются заряженные квазичастицы, которые называются поляронами. С точки зрения химии полярон является катион-радикалом. Полярон образуется при захвате электрона донором. Заряд поляронов смещает к себе электроны и изменяет колебательный спектр фононов решетки (частоту колебаний атомов углеродного остова). Поскольку движение заряда в электрическом поле происходит по полимерной цепочке, эти движущие поляроны тоже участвуют в волновом движении. Таким образом, проводимость молекул ПА отличается от проводимости полициклических углеводородов существованием солитонных и поляронных волн.

Задачей исследования является изучение энергии образования поляронов в зависимости от длины полимерной цепочки.

Легированная форма рассчитывается при условии перехода электрона к акцептору по схеме²



т. е. предполагается, что полимер находится в состоянии однозарядного иона M^+ . Энергия перехода зависит от энергии образования донорно-акцепторного комплекса M^+A^- и вычисляется по формуле

$$E = IP_D - EA_A + Q,$$

где IP_D — потенциал ионизации донора; EA_A — сродство к электрону акцептора; Q — энергия поляризации (кулоновского взаимодействия донора и акцептора).

¹ Агринская Н. В. Молекулярная электроника : учеб. пособие / Н. В. Агринская. СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2004.

² Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene (CH x // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. V.16. № 16. P. 578—580.

В ряду молекул $(\text{CH}=\text{CH})_n$ можно считать энергию поляризации постоянной, и если акцептор один и тот же ($EA_A = \text{const}$), то энергия образования полярона может быть рассчитана как

$$\Delta E = E_n - E_0 = IP_n - IP_0,$$

где IP_n — потенциал ионизации структуры, содержащей n двойных связей; IP_0 — потенциал ионизации исходного ПА.

Исследование проводим в программной среде HyperChem неограниченным методом Хартри — Фока (URF), при этом используем неэмпирическую программу с широким базисным набором поляризованных функций 6-31G**. Это позволяет получить более точную информацию об энергии ионизации молекул.

В расчетах иона M^+ следует задать заряд +1 и мультиплетность $M_S = 2$, так как спин иона равен 1/2.

В табл. Л8.1 и на рис. Л8.2 представлен пример расчета.

Таблица Л8.1

**Пример исследования электронного состояния
молекулярной и ионизированной структуры $(\text{CH}=\text{CH})_n$**

n	$q = 0$; мультиплетность $M_s = 1$ (ионизированная структура)			$q = 1$; мультиплетность $M_s = 2$ (молекулярная структура)		
	I_p , эВ	A , эВ	E_g , эВ	I_p , эВ	A , эВ	E_g , эВ
1	10,64	-1,228	11,868	18,24	10,68	7,56
2	9,468	-0,265	9,733	15,89	8,358	7,532
9	8,032	1,114	6,918	11,32	5,792	5,528
10	7,994	1,156	6,838	11,1	5,729	5,371
11	7,965	1,189	6,776	10,89	5,688	5,202
17	7,875	1,294	6,581	9,974	5,612	4,362
18	7,868	1,304	6,564	9,865	5,61	4,255
19	7,86	1,311	6,549	9,772	5,605	4,167
20	7,855	1,319	6,536	9,689	5,606	4,083

Значение n ограничено, потому что при расчете больших молекул возникают вычислительные трудности, связанные с обменно-корреляционным взаимодействием, которое метод Хартри — Фока не учитывает. Большие ПИ ионной формы полиацетиленов не удивительны, так как рассматривается молекула без одного электрона.

По полученным данным из табл. Л8.1 следует, что значения ширины запрещенной зоны (E_g) для легированных структур меньше, чем для ионизированных, а также с увеличением размера полимера значения ширины запрещенной зоны уменьшаются, что хорошо демонстрируется графически на рис. Л8.2.

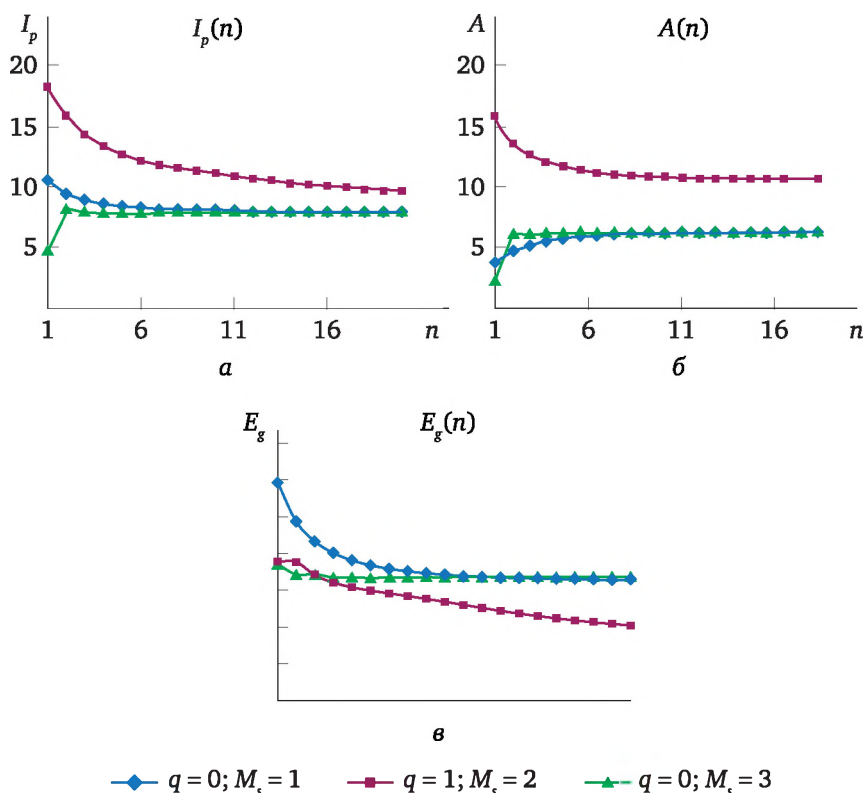


Рис. Л8.2. Энергия ионизации (а), сродство к электрону (б) и ширина запрещенной зоны (в) в зависимости от числа звеньев n в сопряженном полимере $(\text{CH}=\text{CH})_n$:
 E_g — ширина запрещенной зоны, эВ; I_p — потенциал ионизации, эВ;
 A — сродство к электрону, эВ; M_s — мультиплетность; q — заряд

Задание

1. Методом 6-31G** проведите расчет ПИ, используя теорему Купманса (Л8.1), для ионизированного и легированного акцепторными примесями полимера (табл. Л8.2).
2. Оцените ширину запрещенной зоны ионизированного и замещенного полиацетилена.

Таблица Л8.2

Варианты структур

Номер варианта	Структура	n	Мультиплетность	Заряд
1	$(\text{CH}=\text{CH})_n$	10—20	1 и 0	+1, 0
2	$(\text{CH}=\text{CF})_n$	10—20	1 и 0	+1, 0
3	$(\text{CF}=\text{CF})_n$	10—20	1 и 0	+1, 0
4	$(\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_n$	1—10	1 и 0	+1, 0

Номер варианта	Структура	n	Мультиплетность	Заряд
5	$(CC_6H_5=C-C_6H_5)_n$	1—5	1 и 0	+1, 0
6	$(CCl=CF)_n$	10—15	1 и 0	+1, 0

3. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде табл. Л8.1;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную полициклическую структуру.

Алгоритм построения:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают атом углерода;
- 2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят полициклическую структуру согласно варианту.

2. Провести квантово-химический расчет полимерных структур (табл. Л8.1) неэмпирическим методом с базисным набором 6-31G**.

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — неэмпирический метод 6-31G** (**Ab-initiation method**), затем нажимают диалог основных параметров **Ab-initiation Option** и задают метод **URF**, значения заряда (**Total charge**) и значения спиновой мультиплетности (**Spin multiplicity**) согласно заданию. Для уменьшения количества расчетов первоначальную структуру ПА следует оптимизировать методом молекулярной механики;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**;
- 3) далее в меню **Compute** выбирают опцию **Orbitals**. В раскрывшемся окне будут изображены электронные орбитали молекулярной структуры. Для того чтобы появились численные значения энергии каждой орбитали, то под изображением необходимо отметить галочкой пункт **Labels**;
- 4) так как нас интересуют ВЗМО, то выделяем мышью нужный участок (энергетическую щель) для увеличения изображения. При нажатии **Zoom Out** изображение электронных уровней возвращается в исходный вид;
- 5) полученные значения ПИ заносят в таблицу.

3. В программной среде Excel строятся графические зависимости: I_p от n .

4. Проводится анализ полученных результатов.

5. В выводах указывается, как меняются электронные характеристики фрагмента полимера в зависимости от числа звеньев молекулярной цепи и от природы заместителей водорода.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем причины отличия цис- и транс-структур молекул ПА?
2. В чем причина уникальной электропроводности легированного ПА?
3. Дайте определения солитонам и укажите, как они образуются в ПА.
4. В чем заключается механизм формирования поляронов в ПА?
5. Почему легирующие добавки донора и акцептора повышают электропроводность ПА?

Литература

1. *Агринская, Н. В.* Молекулярная электроника : учебное пособие / Н. В. Агринская. — Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2004.
2. *Рамбиди, Н. Г.* Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.
3. *Рахимов, А. И.* Синтез-структура, физико-химические свойства и применение полиацетилена / А. И. Рахимов [и др.] // Вестник Казанского технологического института. Химические науки. — 2014. — Т. 21. — № 20. — С. 120—127.

Лабораторная работа № 9

Исследование возможности образования поляронов с изменением спиновой мультиплетности в замещенном полиацетилене

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— основные типы квазичастиц в полупроводниках и полимерах;

уметь

— анализировать энергетические состояния, характерными для квазичастиц ПА;

владеть

— квантово-химическими расчетами с использованием элементарными навыками оценки характеристик квазичастиц.

Цель работы: определить энергию образования дырок (поляронов) в замещенном полиацетилене $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$.

Необходимые теоретические сведения

Необходимые теоретические сведения приведены в лабораторной работе № 7, а также в параграфе 2.9 теоретической части книги. Энергия образования поляронов ΔE определяется по формуле

$$\Delta E = E_{\text{м}} - E_{\text{м}+}, \quad (\text{Л9.1})$$

где $E_{\text{м}}$ — полная электронная энергия молекулы; $E_{\text{м}+}$ — полная электронная энергия положительно заряженной молекулы.

Максимумы в спектрах квазичастиц определяются по формуле

$$\lambda_{\text{max}} = hc/\Delta E. \quad (\text{Л9.2})$$

Пример расчета изменения электронного состояния при появлении квазичастицы в фрагментах полиацетилена по методу РМЗ представлен в табл. Л8.1.

Особенностью расчета в системе HyperChem является использование расширенного метода Хартри — Фока («неограниченный Хартри — Фока») URF. Кроме того, необходимо задать спиновую

мультиплетность, равную 3, соответствующую триплетному состоянию.

Как отмечалось в гл. 1, метод Хартри — Фока заключается в приближенном решении уравнения Шрёдингера для многоэлектронных систем сведением многочастичной задачи к одночастичной. Выдвигается гипотеза, что электрон движется в усредненном силовом самосогласованном поле, создаваемом остальными частицами. Ограниченный по спину метод Хартри — Фока (*RHF* — *restricted Hartree-Fock method*) невозможно применять для систем с открытыми оболочками: к стабильным радикалам, содержащим неспаренный электрон, а также к синглетным и триплетным возбужденным состояниям молекул, при которых происходит распаривание электронных пар и образуются два неспаренных электрона. Кроме того, этот метод не подходит для комплексных и металлоорганических соединений содержащих *d*- и *f*-орбитали, которые не заполнены, например комплексы Fe, Cu, La.

Неограниченный по спину метод Хартри — Фока (*UHF* — *unrestricted Hartree-Fock method*) включает последовательное вычисление волновой функции. В отличие от *RHF* пространственные части одноэлектронных спин-орбиталей разделяются и рассчитываются независимо друг от друга. Поэтому система уравнений Хартри — Фока — Рутана разделяется на две части — для электронов с противоположными спинами. Следовательно, вычислительные затраты в методе *UHF* существенно выше. Уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} F_{\alpha} C_{\alpha} &= \epsilon_{\alpha} S_{\alpha} C_{\alpha}, \\ F_{\beta} C_{\beta} &= \epsilon_{\beta} S_{\beta} C_{\beta}, \end{aligned} \quad (Л9.3)$$

где *F* — оператор Фока (многочастичный гамильтониан); *S* — интегралы перекрытий; *C*, ϵ — собственные векторы и собственные одноэлектронные энергии волновых функций соответственно; индексы α и β означают волновые функции с электронами противоположных знаков.

Вычислительная процедура самосогласования для обоих методов одна и та же и приведена на рис. Л9.1.

На рис. Л9.1 $F^{+} = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ — унитарное преобразование матрицы Фока в эрмитову матрицу, которая тождественно равна своей комплексно сопряженной матрице; $C^{+} = S^{-1/2} C$ — унитарное преобразование собственных векторов. Эти преобразования позволяют свести уравнение Хартри — Фока — Рутана к стандартной задаче на собственные значения, которая решается путем диагонализации матрицы.

В лабораторной работе для уменьшения времени расчетов мы используем метод РМЗ, который позволяет оценить соответствующие энергии перехода только на качественном уровне (табл. Л9.1).



Рис. Л9.1. Алгоритм вычислительной процедуры самосогласования¹

¹ Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учеб. пособие для вузов. 4-е изд. М. : Лаборатория знаний, 2017.

Таблица Л9.1

Изменение электронного состояния при появлении квазичастицы
во фрагментах полиацетилена. Расчет методом РМЗ

n	q = 0; мультиплетность Ms = 1			Дырка q = 1; Ms = 2			Магنون q = 0; мультиплетность Ms = 3		
	I _p	A	E _г	I _p	A	E _г	I _p	A	E _г
10	7,965	1,189	6,776	10,89	5,688	5,202	7,964	1,241	6,723
12	7,942	1,216	6,726	10,7	5,662	5,038	7,961	1,251	6,71
7	7,923	1,237	6,686	10,52	5,642	4,878	7,975	1,241	6,734
14	7,908	1,256	6,652	10,36	5,631	4,729	7,969	1,252	6,717
15	7,895	1,271	6,624	10,22	5,623	4,597	7,98	1,245	6,735
16	7,884	1,284	6,6	10,09	5,617	4,473	7,975	1,254	6,721
17	7,875	1,294	6,581	9,974	5,612	4,362	7,983	1,247	6,736
18	7,868	1,304	6,564	9,865	5,61	4,255	7,978	1,255	6,723
19	7,86	1,311	6,549	9,772	5,605	4,167	7,982	1,247	6,735
20	7,855	1,319	6,536	9,689	5,606	4,083	7,975	1,257	6,718

Задание

1. Определите энергию образования поляронов в структурах сопряженного полимера (CH=CH)_n, представленных в табл. Л9.2.

Таблица Л9.2

Структуры сопряженного полимера (CH=CH)_n

n	X	Мультиплетность
10	-CH ₃	1
12	-CH ₂ -CH ₃	2
14	-C ₆ H ₅	1
13	-NH ₂	3
10	-CH ₂ F	1
20	-F	2
12	-CH ₂ OH	1
10	-OH	2
12	-CH ₂ NH ₂	2
14	-COOH	1
15	-OCH ₃	3
10	-CH ₂ N(CH ₃) ₂	1
12	-CH=O	2
14	-C ₂ H ₃	1

2. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную полициклическую структуру.

Алгоритм построения:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают атом углерода;
- 2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят полимерную структуру согласно варианту.

2. Созданную структуру сопряженного полимера сохраняют в памяти ЭВМ с помощью пункта **Save as** (сохранить как) в окне меню **File** (файл).

3. Проводят расчет для структуры сопряженного полимера полуэмпирическим методом молекулярной механики и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — полуэмпирический метод молекулярной механики (**Semi-empirical**). Затем нажимают пункт выбора силового поля **PM3** и далее – **Option**, в раскрывшемся окне задают значения заряда (**Total charge**) и спиновой мультиплетности (**Spin multiplicity**), согласно заданию, нажимают **OK**. После этого нажимают **OK**;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**. В левом нижнем углу интерфейсного окна программы HyperChem получают энергию полимерной структуры.

4. Определяется энергия образования полярона, согласно формулам (Л9.1).

5. Определяются максимум в спектрах квазичастиц по формуле (Л9.2).

6. Проводится анализ полученных результатов.

7. В выводах указывается влияние на энергию образования поляронов длины молекулярной цепочки и химической природы заместителя X.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем полярон отличается от экситона?
2. Поясните, как образуются возбужденные состояния с возбуждением спина электрона.
3. Поясните, как структура полимера влияет на устойчивость триплетных состояний.
4. Какие возбужденные состояния наиболее устойчивы с сохранением спина или без сохранения?
5. Как изменяется мультиплетность при образовании двойного возбуждения полимерной цепи полиацетилена — биполярона?

Литература

1. *Агринская, Н. В.* Молекулярная электроника : учебное пособие / Н. В. Агринская. — Санкт-Петербург : СПбГПУ, 2004.
2. *Игнатов, С. К.* Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности : учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / С. К. Игнатов. — Нижний Новгород, 2006.
3. *Рамбиди, Н. Г.* Физические и химические основы нанотехнологий / Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин. — Москва : Физматлит, 2008.
4. *Рахимов, А. И.* Синтез-структура, физико-химические свойства и применение полиацетилена / А. И. Рахимов [и др.] // Вестник Казанского технологического института. Химические науки. — 2014. — Т. 21. — № 20. — С. 120—127.
5. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов. — 4-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2017.

Лабораторная работа № 10

Исследование электронного и молекулярного строения красителей-полупроводников полуэмпирическим методом квантовой химии

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать
— основные электронные характеристики для молекул красителей;

уметь
— оценивать цветность красителей по характеристикам электронной структуры;

владеть
— основами применения полуэмпирических методов квантовой химии к расчету электронных характеристик красителей.

Цель работы: исследование особенностей молекулярной и электронной структуры органических красителей.

Необходимые теоретические сведения

в 1863—1873 гг. немецкие химики Г. Гребе и К. Либерман, используя идеи А. М. Бутлерова о связи свойств молекул с их структурой, доказали связь цветности со строением органических молекул. Этими исследователями показано, что цветом обладают молекулы, имеющие ненасыщенные структуры. По Витту (1876 г.), цвет обусловлен особыми функциональными группами в молекулах, называемых хромофорами. Хромофоры содержат двойные связи. к ним относятся, например, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $=\text{CO}$, ароматические группы и т. д. Кроме того, было показано, что существуют особые группы (ауксхромы), которые усиливает окраску, например $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Позднее У. Дильтей обнаружил связь цвета с координационно-ненасыщенными состояниями атомов в молекулярной цепочке и их зарядом внутри хромофорной группы.

Фундаментом современных представлений о цвете является теории молекулярных орбиталей. Согласно современным представлениям цвет связан с переходами электронов в молекулах, соответствующими видимой области спектра.

1. Цветовой тон связан с максимумом поглощения в спектре, и следовательно:

$$\Delta E = hc/\lambda_{\max} \text{ и } \lambda_{\max} = hc/\Delta E, \quad (\text{Л10.1})$$

где λ_{\max} — максимум поглощения.

2. Чем больше расстояние между занятыми и свободными МО в молекуле, тем больше максимум поглощения соединений. Расстояние ΔE тем сильнее при смещении спектра поглощения в фиолетовую область.

3. Величина щели ΔE , а следовательно, максимум поглощения и цветовой тон зависят от наличия электронно-донорных и электронно-акцепторных заместителей (ауксохромы и хромофоры, по Витте), которые влияют на тон и насыщенность цвета. Расстояние между энергетическими уровнями в красителях в процессе синтеза регулируется с помощью донорных или акцепторных заместителей. Цветовому диапазону от 400 до 760 нм соответствует энергия ΔE от 1,7 до 3 эВ.

4. На цвет влияет степень сопряженности (длина цепочки) π -электронных систем в молекуле. Например, чем длиннее цепь сопряжения в молекуле вещества, тем глубже его цвет. Так, в ряду углеводородов $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ λ_{\max} возрастает от 306 (при $n = 1$) до 403 нм (при $n = 5$).

5. Для получения окраски соединения должна быть оптимальная величина электронной щели (не слишком большая, не слишком маленькая). Белые вещества поглощают в основном в УФ-диапазоне спектра, так как ΔE связана с переходами $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Например, бензол в кристаллическом состоянии белый, в жидком состоянии — бесцветный. Другие соединения, такие как графен и графит, — черные вещества, так как ΔE различных молекул обусловлена переходами $\pi \rightarrow \pi^*$, энергия которых в молекулах этих веществ с большим числом электронов слишком мала, так что электроны свободно переходят на любой энергетический уровень и поглощение излучения идет во всем диапазоне видимого спектра. Поэтому вещества, молекулы которых имеют очень малую ΔE , — черные или серые вещества, например полиацетелен, графен, графит, обладают металлической проводимостью.

6. Все диэлектрики, как правило, бесцветные или прозрачные. Все полупроводники имеют окраску.

Из оптики известно, что часть света избирательно поглощается, как бы вычитается поверхностью; остальное излучение, с небольшим рассеянием, отбрасывается и попадает в глаз наблюдателю. Цвет излучения, поглощенного поверхностью, называют основным; цвет отраженного и воспринятого наблюдателем излучения называется дополнительным. Итак, поверхность работает как светофильтр — оптический инструмент, который поглощает из белого источника излучения одной длины волны и отражает остальные волны. Ощущение цветов связано с дополнительным цветом. Цвет

определяется, таким образом, спектрами поглощения и отражения вещества. Дополнительный цвет всегда связан с основным цветом.

В табл. Л10.1 представлено приближенное соотношение между основным и дополнительными цветами.

Таблица Л10.1

**Основные и дополнительные цвета
(приблизительные соотношения)**

Диапазон поглощения света λ , нм	Основной цвет (поглощенный)	Дополнительный цвет (отраженный)
400—435	Фиолетовый	Зелено-желтый
435—480	Синий	Желтый
480—490	Зелено-синий	Оранжевый
490—500	Сине-зеленый	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—580	Зелено-желтый	Фиолетовый
580—595	Желтый	Синий
595—605	Оранжевый	Зелено-голубой
605—730	Красный	Сине-зеленый
730—760	Пурпурный	Зеленый

Задание

1. В рамках метода молекулярной механики и РМЗ с оптимизацией геометрии постройте молекулярную структуру красителей. Объекты приведены в табл. Л10.2.

2. Постройте энергетическую диаграмму. Определите расстояние

$$\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$$

3. Оцените максимум поглощения в спектре:

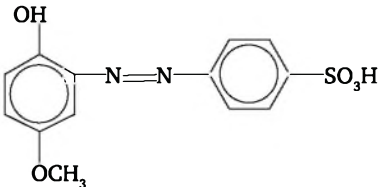
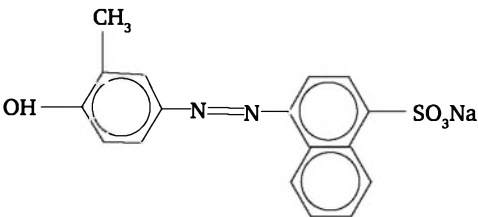
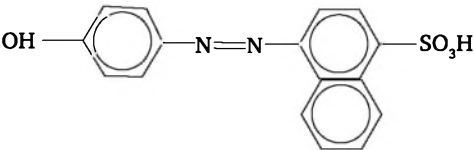
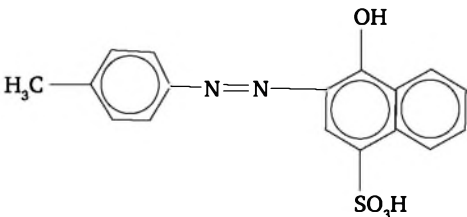
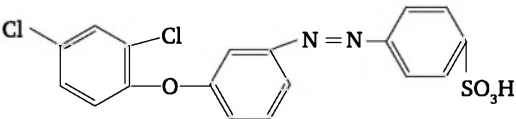
$$\lambda_{\text{max}} = hc/\Delta E.$$

4. Используя таблицу основных и дополнительных цветов, оцените цвет красителей.

5. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Характеристики кислотных красителей

Номер варианта	Структурная формула красителя	Молярная масса, г/моль	λ_{max} , нм
1		330	420
2		364	400
3		328	400
4		342	490
5		438	400

*Красители синтезированы в лаборатории К. И. Кобракова. При выполнении лабораторной работы они могут быть заменены на другие доступные красители.

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную структуру красителя.

Алгоритм построения:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают необходимый атом;
- 2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят структуру красителя согласно варианту задания.

2. Проводят квантово-химический расчет кислотного красителя (табл. Л8.1) по методу *PM3* и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — полуэмпирический метод молекулярной механики (**Semi-empirical**), затем нажимают пункт выбора силового поля *PM3* и щелкают **OK**;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**;
- 3) далее в меню **Compute** выбирают опцию **Orbitals**. В раскрывшемся окне будут изображены энергетическая диаграмма. Для того чтобы появились численные значения энергии каждой орбитали, то под изображением необходимо отметить галочкой пункт **Labels**;
- 4) так как нас интересуют ВЗМО и НСМО (согласно теореме Купманса, численно равные ПИ и СЭ и взятые с обратным знаком), то выделяем мышкой нужный участок (энергетическую щель) для увеличения изображения. При нажатии **Zoom Out** изображение электронных уровней возвращается в исходный вид;
- 5) значения ПИ и СЭ фиксируются в отчете.

-
3. Рассчитывается ширина запрещенной зоны ΔE .
 4. Оцените максимум поглощения в спектре: $\lambda_{\max} = hc/\Delta E$.
 5. Проводится анализ полученных результатов.
 6. В выводах указываются донорные и акцепторные группы в молекулах красителя и их влияние на цветность и структурные характеристики молекул красителя.

Контрольные вопросы и задания

1. Почему красители обладают цветом?
2. Поясните, за счет чего красители обладают высокой электропроводностью.
3. Какие хромофорные и ауксохромные группы имеются в исследуемом красителе?
4. Какие группы являются электродонорные, какие электроакцепторные?
5. Объясните, чем различается основной и дополнительный цвет в красителях.

Литература

1. *Бородкин, В. Ф.* Химия красителей / В. Ф. Бородкин. — Москва : Химия, 1981.
2. *Доломатов, М. Ю.* Общее цветоведение. Теория цвета и ее практическое применение / М. Ю. Доломатов. — Germany, Saarbrücken : Lambert Academy Publishing, 2011.
3. *Теренин, А. Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин. — Ленинград : Наука, 1967.
4. *Травень, В. Ф.* Электронная структура и свойства органических молекул / В. Ф. Травень. — Москва : Химия, 1989.

Лабораторная работа № 11

Экспериментальное определение и квантово-химический расчет спектров молекул органических красителей

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— теоретические сведения о формировании спектров молекул органических соединений в видимой и УФ-области;

уметь

— проводить квантово-химические расчеты электронных спектров органических соединений;

владеть

— компьютерными и экспериментальными методами расчета спектров сложных молекул полуэмпирическим методом *ZINDO/S*.

Цель работы: исследование спектров красителей методом *ZINDO/S*.

Необходимые теоретические сведения

Метод *ZINDO/S* используют для воспроизведения УФ и видимых оптических спектров, учитывающий оптические переходы при расчетах конфигурационного взаимодействия.

Более полные сведения о методе *ZINDO/S*, а также современные методы расчетов спектров даны в параграфе 1.10 теоретической части данного пособия.

Объектами исследования являются красители № 1—5 в табл. Л10.1 и красители 1—3 табл. 2.6. Теоретические сведения о красителях находятся в параграфе 2.12 и материалах лабораторной работы № 10.

Экспериментальные методы получения оптических спектров красителей в водных растворах проводят на спектрофотометре СФ-2000 в области 200—760 нм в кварцевых кюветах. Соответствующие спектры красителей из табл. Л10.1 приведены на рис. Л11.1 — Л11.5. Концентрация красителя в растворе — 0,05 г/л.

Из рисунков следует, что максимумы поглощения красителей в УФ-области наблюдаются при длинах волн 210, 260 и 330 нм. Предполагают, что пики на спектрах соответствуют двум таутомерным структурам: азоформе в коротковолновой области и гидразоформе в длинноволновой.

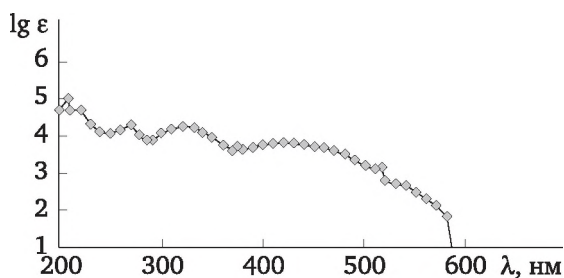


Рис. Л11.1. Спектр поглощения кислотного красителя 1 из табл. Л10.1 в дистиллированной воде

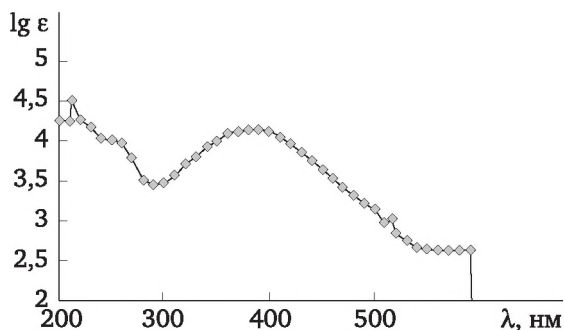


Рис. Л11.2. Спектр поглощения кислотного красителя 2 из табл. Л10.1 в дистиллированной воде

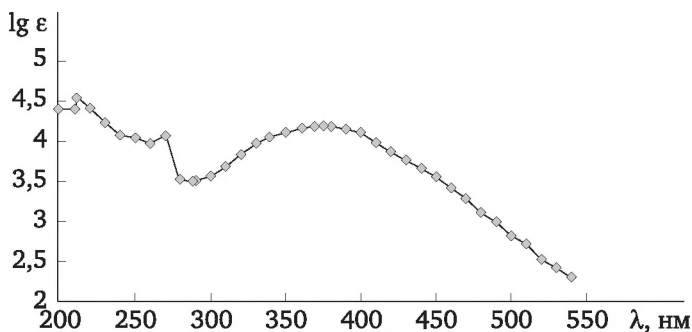


Рис. Л11.3. Оптический спектр поглощения кислотного красителя 3 из табл. Л10.1 в дистиллированной воде

Длиноволновые максимумы формируются за счет системы сопряженных связей. Максимальной интенсивностью обладают переходы $\pi \rightarrow n$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, например максимум при длине волны 260—280 нм свидетельствует о переходах $\pi \rightarrow \pi^*$. Максимум поглощения в видимой области 460 нм соответствует переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в системе π -электронов бензольных и нафалиновых колец, связанных между собой электронодонорными группами.

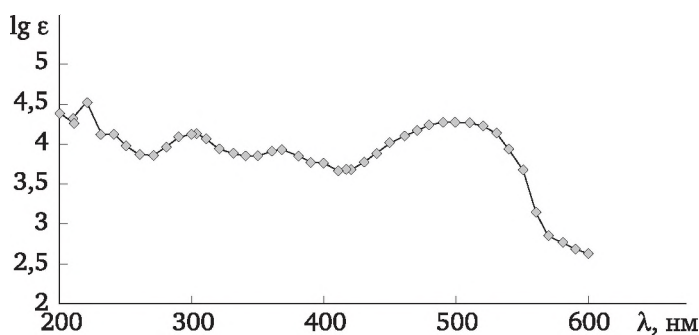


Рис. Л11.4. Оптический спектр поглощения кислотного красителя 4 из табл. Л10.1 в дистиллированной воде

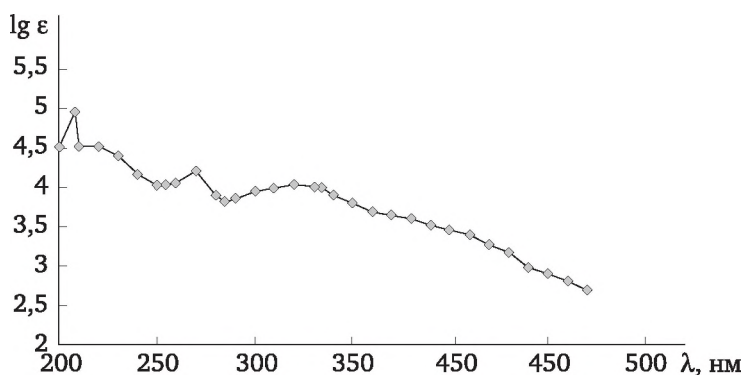


Рис. Л11.5. Оптический спектр поглощения кислотного красителя 5 из табл. Л10.1 в дистиллированной воде

Задание

1. В программной среде HyperChem постройте молекулу красителя.
2. Проведите расчет методом молекулярной механики с оптимизацией геометрии.
3. Методом 6-31G** проведите расчет молекулы с полной оптимизацией геометрии.
4. С уже оптимизированной структурой молекулы перейдите к методу ZINDO/S (важно отметить, что в этом методе оптимизация геометрии не проводится. В программе ZINDO/S проводится расчет спектра с применением метода KB (см. параграф 1.5)).
5. Методом ZINDO/S рассчитайте спектры красителей:
 - сравните результаты расчета с экспериментальными данными, приведенными на рис. Л11.1 — Л11.5.
 - сделайте выводы о характере электронных переходов;
 - выделите переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$;
 - оцените моменты переходов и максимумы в спектрах.

6. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную структуру красителя.

Алгоритм построения:

- 1) в меню **Build** выбирают опцию **Default atoms**. В раскрывшемся списке атомов периодической системы выбирают необходимый атом;
- 2) с помощью курсора в виде перекрестного круга на полотне щелчком левой кнопкой мыши строят структуру красителя согласно варианту задания.

2. Проводят квантово-химический расчет кислотного красителя по методу *PM3* и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — полуэмпирический метод молекулярной механики (**Semi-empirical**), затем нажимают пункт выбора силового поля **PM3** и щелкают **OK**;
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**.

3. Проводят квантово-химический расчет красителей неэмпирическим методом с базисным набором 6-31G**.

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **Setup** выбирают опцию — неэмпирический метод молекулярной механики (**Ab-initiation method**);
- 2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**.

4. В программе *ZINDO/S* проводится расчет спектра молекулы красителя с применением метода КВ

Алгоритм расчета:

- 1) в меню **SetUp** в разделе **Semi-empirical method** выбрать **ZINDO/S** и нажать **OK**;
- 2) далее в меню **Computer** в разделе **Single Point CI** необходимо выбрать **Singly Excited** и **Orbital Criterion**. Для расчета простых молекул достаточно задать 5—9 возбужденных состояний (рис. Л11.6);

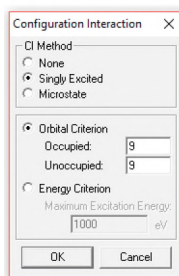


Рис. П11.6. Панель задания параметров расчета конфигурационного взаимодействия

3) в пункте меню **Computer** в опции **Electronic Spectrum** будет изображен спектр молекулы.

5. Проводится анализ полученных результатов

Контрольные вопросы и задания

1. Укажите, в чем заключается особенности спектров молекул, содержащих сопряженные π -электронную систему.
2. Как интенсивность поглощения связана с дипольными моментами перехода?
3. Как симметрия молекул влияет на спектры поглощения?
4. Как, на ваш взгляд, связано увеличение интенсивность окраски (гиперхромный эффект) с спектрами поглощения красителей?
5. Укажите, какие факторы влияют на батохромный эффект (сдвиг спектра поглощения в красную область) и гипсохромный эффект (сдвиг спектров поглощения в синюю область).

Литература

1. Бородкин, В. Ф. Химия красителей / В. Ф. Бородкин. — Москва : Химия, 1981.
2. Теренин, А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин. — Ленинград : Наука, 1967.
3. Травень, В. Ф. Электронная структура и свойства органических молекул / В. Ф. Травень. — Москва : Химия, 1989.
4. Тен, Г. Н. Влияние топологических дефектов на структуру G и D спектральных полос однослойной углеродной нанотрубки / Г. Н. Тен [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2016. — Т. 120. — № 5. — С. 775—783.
5. Тен, Г. Н. Теоретический анализ спектров флуоресценции 7-азаиндола и его таутомера / Г. Н. Тен [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2016. — Т. 120. — № 3. — С. 377—384.

Лабораторная работа № 12¹
Оценка первых потенциалов ионизации
и сродства к электрону молекул полициклических
органических полупроводников по интегральным силам
осциллятора в видимой и УФ-области спектра

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— основы эксперимента по регистрации электронных спектров и применение методов квантовой химии к расчету спектров;

уметь

— определять потенциал ионизации и сродство к электрону полициклических органических полупроводников по интегральным силам осциллятора спектров поглощения в УФ- и видимой областях;

владеть

— методикой определения потенциала ионизации и сродства к электрону по электронным спектрам поглощения для полициклических органических полупроводников.

Цель работы: оценить ПИ и СЭ молекул исходя из параметров электронных спектров молекул полициклических органических полупроводников.

Необходимые теоретические сведения

Необходимые теоретические сведения содержатся в параграфах теоретической части 1.10 и 2.4.

Сведения о молекулах полициклических углеводородов даны в лабораторных работах № 6 и 7.

Рассмотрим подробно экспериментальную методику исследования ПИ и СЭ с использованием электронной спектроскопии на примере 1,2-бензперилена.

1. Готовим раствор 1,2-бензперилена в толуоле.

Предварительно взвешенную в химическом стаканчике навеску исследуемого вещества растворяют в растворителе и определяют концентрацию раствора, г/л:

$$C_1 = m_{\text{навески}} / (MV_{\text{раст-ля}}),$$

¹ Разработана совместно с Д. О. Шуляковской и Н. Х. Паймурзиной.

где M — молярная масса, моль; $m_{\text{навески}}$ — масса навески, г; $V_{\text{раств-ля}}$ — объем растворителя, л.

Раствор должен удовлетворять следующим требованиям:

- соответствовать окраске максимально разбавленного раствора, при которой обеспечивается регистрация спектра;
- концентрации растворов проб и толщина кюветы должны быть такими, чтобы значения оптической плотности электронных спектров находились в пределах 0,2—3,15;
- исследуется только та часть спектра, которая определяется положительной интенсивностью.

Если образец затемненный, то проводится дополнительное разбавление раствора до бледно-желтого цвета и пересчитывают концентрацию C_2 .

2. Полученный раствор образца заливают в кварцевую кювету и помещают в кюветное отделение спектрофотометра СФ-2000 в диапазоне от 240 до 535 нм (рис. Л12.1), при этом фиксируют толщину кюветы l . Предварительно помещают кювету сравнения с чистым растворителем.

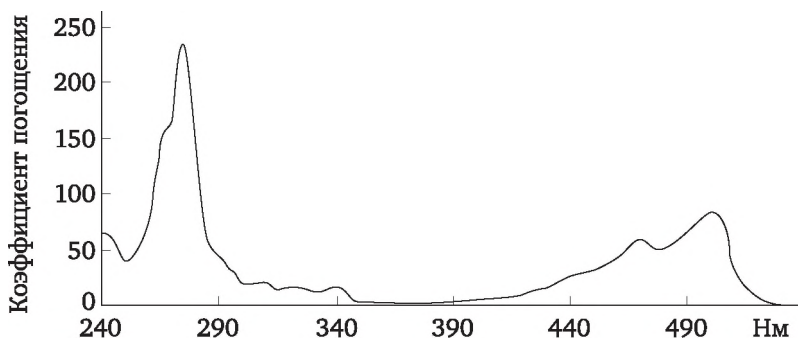


Рис. Л.12.1. Электронный спектр раствора 1,2-бензпирена

3. По выходным значениям оптической плотности спектров определяют молярный коэффициент поглощения ϵ при каждой длине волны согласно соотношению Бугера — Ламберга — Бера:

$$D = \epsilon cl, \quad (\text{Л12.1})$$

где D — оптическая плотность; c — концентрация раствора, моль/л; l — толщина пробега электромагнитного излучения (толщина кюветы), см; ϵ — молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см).

4. Определяем интегральную силу осциллятора по формуле трапеций:

$$\theta_{\text{lg}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} \lg \epsilon(\lambda) d\lambda \approx \frac{\lambda_n - \lambda_0}{n} \left(\frac{\lg \epsilon_0 + \lg \epsilon_n}{2} + \lg \epsilon_1 + \dots + \lg \epsilon_{n-1} \right), \quad (\text{Л12.2})$$

где λ_0 , λ_n — границы спектра в УФ и (или) видимой области, нм; n — число точек спектра; $\epsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см).

В данном случае $\lambda_0 = 240$ нм, $\lambda_n = 535$ нм, $\frac{\lambda_n - \lambda_0}{n} = 5$ нм.

В соответствии с табл. Л12.1 $\frac{\lg \epsilon_0 + \lg \epsilon_n}{2} = 3,43$, а сумма $(\lg \epsilon_1 + \dots + \lg \epsilon_{k-1}) = 217,35$. Следовательно, интегральная сила осциллятора $\theta_{lg} = 5 \cdot (3,43 + 217,35) = 1103,90$ нм.

Таблица Л12.1

Спектр поглощения для 1,2-бензперилена

Длина волны λ , нм	$\lg \epsilon(\lambda)$	Длина волны λ , нм	$\lg \epsilon(\lambda)$	Длина волны λ , нм	$\lg \epsilon(\lambda)$
240	4,30	340	3,70	440	3,90
245	4,25	345	3,50	445	3,95
250	4,10	350	3,00	450	4,00
255	4,15	355	3,00	455	4,05
260	4,35	360	2,95	460	4,10
265	4,65	365	2,90	465	4,20
270	4,70	370	2,85	470	4,25
275	4,85	375	2,80	475	4,20
280	4,60	380	2,85	480	4,20
285	4,25	385	2,90	485	4,25
290	4,15	390	3,00	490	4,30
295	4,00	395	3,15	495	4,35
300	3,80	400	3,20	500	4,40
305	3,80	405	3,25	505	4,35
310	3,80	410	3,30	510	4,00
315	3,65	415	3,40	515	3,70
320	3,70	420	3,50	520	3,30
325	3,70	425	3,65	525	3,00
330	3,55	430	3,70	530	2,80
335	3,60	435	3,80	535	2,55

5. Определяем ПИ, СЭ согласно соотношения (3.15), (3.16) и коэффициентам для ПИ и СЭ из табл. 3.4: ПИ = 6,87 эВ, СЭ = 1,19 эВ.

Задание

1. Используя электронные спектры поглощения полициклических углеводородов, определите вертикальные ПИ и СЭ по ИСО для одного из углеводородов по табл. Л12.2.

2. Проведите оценку вертикальных ПИ и СЭ по теореме Купманса. Расчеты провести методами РМЗ.

3. Проведите оценку ПИ и СЭ по соотношению (3.6) для спектров полициклических углеводородов (табл. Л12.2).

4. Расчеты сравните с полуэмпирическими методами РМЗ.

5. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- изображение спектров изучаемого вещества, получаемых в программной среде Excel;
- все результаты расчетов искомых параметров;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения задания

1. Запустить интерфейсное окно информационной среды HyperChem и построить заданную структуру красителя.

2. Провести квантово-химический расчет кислотного красителя (табл. Л12.2) по методу РМЗ и последующую оптимизацию геометрии.

Алгоритм расчета:

1) в меню **Setup** выбирают опцию — полуэмпирический метод молекулярной механики (**Semi-empirical**), затем нажимают пункт выбора силового поля **PM3** и щелкают **OK**;

2) в меню **Compute** запускают процесс оптимизации геометрии заданным методом **Geometry Optimize**; в раскрывшемся окне нажимают **OK**;

3) далее в меню **Compute** выбирают опцию **Orbitals**. В раскрывшемся окне будут изображены энергетическая диаграмма. Для того чтобы появились численные значения энергии каждой орбитали, то под изображением необходимо отметить галочкой пункт **Labels**;

4) так как нас интересуют ВЗМО и НСМО, то выделяем мышкой нужный участок (энергетическую щель) для увеличения изображения. При нажатии **Zoom Out** изображение электронных уровней возвращается в исходный вид;

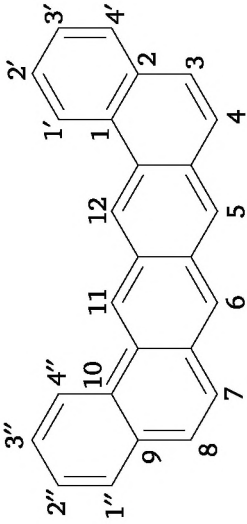
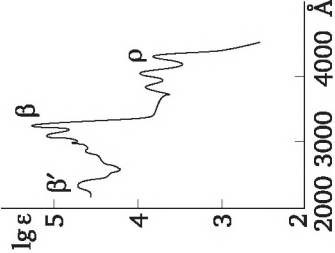
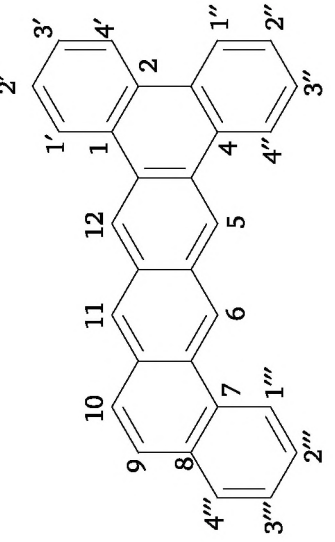
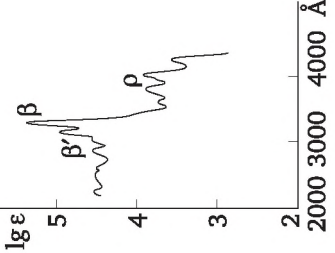
5) значения ПИ и СЭ фиксируются в отчете.

3. Провести расчет ПИ и СЭ по электронным спектрам по формулам (3.15), (3.16) согласно примеру.

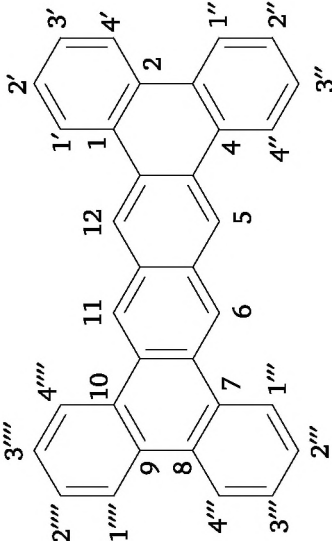
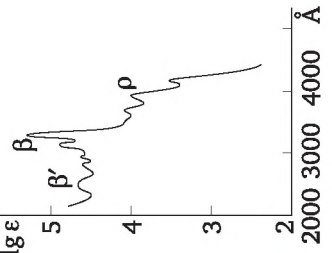
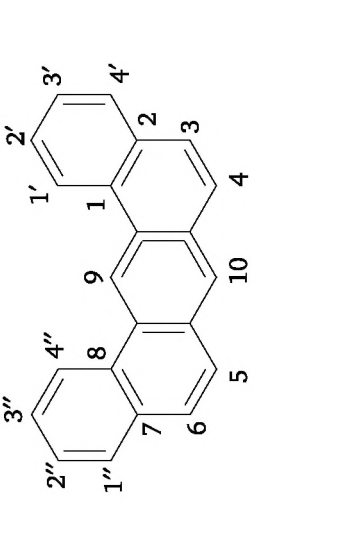
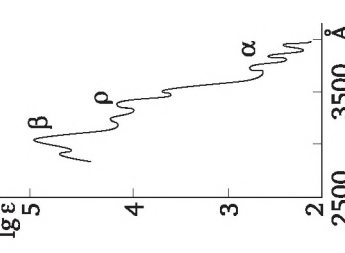
4. Сопоставить результаты расчетов экспериментальных данных с полуэмпирическим методом РМЗ. Провести анализ полученных результатов.

Таблица П12.2

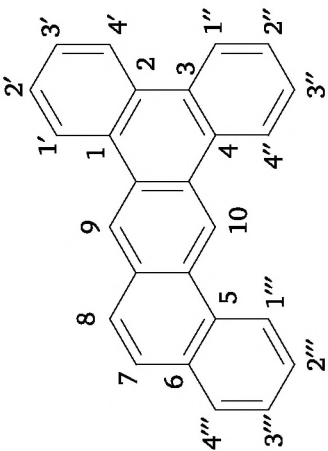
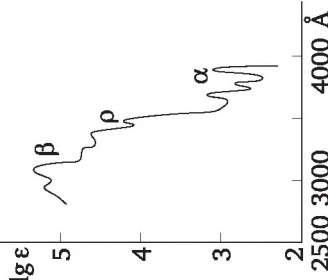
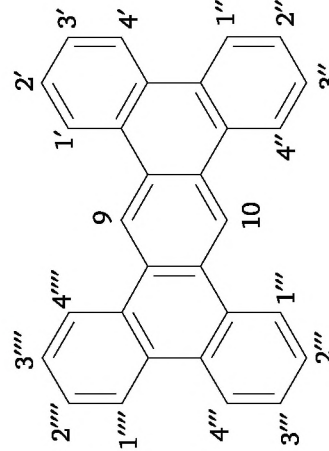
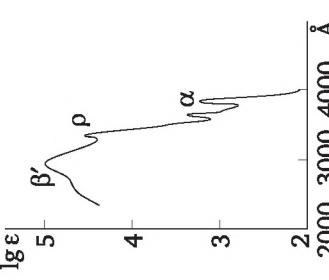
Молекулы полициклических углеводородов и их спектры

Соединение	Химическая формула	Спектр
1,2-9,10-Дибензтетрацен (добенз[а,1]нафтацен)		<p>Спектр поглощения в диоксане: ρ-полосы $\lambda(\lg\epsilon)$: 4325 Å (3,78), 4070 Å (3,98), 3860 Å (3,89), 3660 Å (3,69); β-полосы $\lambda(\lg\epsilon)$: 3280 Å (5,25), 3120 Å (5,07), 3000 Å (4,79), 2890 Å (4,60), 2760 Å (4,42); β'-полосы $\lambda(\lg\epsilon)$: 2340 Å (4,71), 2240 Å (4,56)</p> 
1,2-3,4-7,8-Трибензтетрацен (трибенз[а,с,j]нафтацен)		<p>Спектр поглощения в бензоле: ρ-полосы $\lambda(\lg\epsilon)$: 4230 Å (3,56), 4000 Å (3,92), 3780 Å (3,89), 3590 Å (3,73); β-полосы $\lambda(\lg\epsilon)$: 3280 Å (5,36), 3130 Å (4,96), 3020 Å (4,56), 2870 Å (4,55); в циклогексане: 2630 Å (4,90), 2530 Å (4,52), 2430 Å (4,52), 2530 Å (4,53)</p> 

Продолжение табл. П12.2

Соединение	Химическая формула	Спектр
1,2-3,4-7,8-9,10-Тетрабензтетрацен (тетрабенз[а,с,і,л]нафтацен)		<p>Спектр поглощения в трихлорбензоле: ρ-полосы $\lambda(\lg \epsilon)$: 4190 Å (3,50), 3960 Å (3,98), 3740 Å (4,06); β-полосы $\lambda(\lg \epsilon)$: 3340 Å (5,30), 3190 Å (4,90); в гептане: β-полосы $\lambda(\lg \epsilon)$: 3255 Å (5,30), 3120 Å (4,90), 2980 Å (4,60), 2880 Å (4,58); β'-полосы: 2530 Å (4,68)</p> 
1,2-7,8-Дибензантрацен(дибенз[а,і]антрацен)		<p>Спектр поглощения в бензоле: α-полосы $\lambda(\lg \epsilon)$: 3950 Å (2,40), 3865 Å (3,56), 3730 Å (2,76); ρ-полосы: 3510 Å (3,70), 3380 Å (4,20), 3240 Å (4,10), β-полосы $\lambda(\lg \epsilon)$: 3040 Å (5,09), 2960 Å (4,84)</p> 

Окончание табл. Л12.2

Соединение	Химическая формула	Спектр
1,2-3,4-5,6-Трибен- зантрацен (трибенз[а, с, h] антрацен)		<p>Спектр поглощения в бензоле: α-полосы λ(lgε): 3880 Å (3,04), 3775 Å (2,78), 3680 Å (3,10), 3590 Å (2,90); ρ-полосы: 3450 Å (4,04), 3330 Å (4,40) 3180 Å (4,52); β-полосы λ(lgε): 3040 Å (5,07), 2900 Å (4,94)</p> 
1,2-3,4-5,6-7,8-Тетра- бензантрацен (тетрабенз[а, с, h, j] антрацен)		<p>Спектр поглощения в бензоле: α-полосы λ(lgε): 3825 Å (3,24); 3715 Å (2,98), 3630 Å (3,36); ρ-полосы: 3335 Å (4,54); β-полосы λ(lgε): 2950 Å (5,00), 2680 Å (4,72), 2580 Å (4,08)</p> 

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается закон спектр-свойства?
2. Что такое интегральная сила осциллятора?
3. В чем заключается сущность методики оценки ПИ СЭ по электронным спектрам поглощения?
4. Назовите ограничения и преимущества методики.

Литература

1. *Вовна, В. И.* Фотоэлектронная спектроскопия молекул / В. И. Вовна // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 1. — С. 86—91.
2. *Доломатов, М. Ю.* Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии // М. Ю. Доломатов, Г. Р. Мукаева // Прикладная спектроскопия. — 1992. — Т. 56. — № 4. — С. 570—574.
3. *Грибов, Л. А.* квантовая химия : учебник / Л. А. Грибов, С. П. Муштаков. — Москва : Гардарики, 1999.
4. *Гурвич, Л. В.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич [и др.]. — Москва : Наука, 1974.
5. *Клар Э.* Полициклические углеводороды : перевод с английского / Э. Клар. — Москва : Мир, 1971. — Т. 1, 2.

Лабораторная работа № 13¹ Определение физико-химических свойств сложных органических диэлектриков

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:
знать

— теоретические основы методики определения физико-химических свойств многокомпонентных органических диэлектриков по интегральным параметрам их оптических спектров;

уметь

— определять совокупность основных физико-химические свойства органических диэлектриков по их оптическим спектрам поглощения с применением принципа «спектр — свойства»;

владеть

— экспериментальными методиками подготовки образцов и регистрацией оптических спектров сложных диэлектриков.

Цель работы: исследовать физико-химические свойства сложных органических диэлектриков.

Необходимые теоретические сведения

В электротехнике и силовой электронике широко применяются многокомпонентные диэлектрики, состоящие из огромного количества органических соединений. К таким диэлектрикам относятся трансформаторные масла, нефтяные масла, каменноугольные масла, нефтяные битумы и битумполимерные материалы и др. В состав таких материалов входят стабильные углеводородные диэлектрики, например ароматические, парафино-нафтеновые углеводороды и др. Кроме того, имеются некоторые количества наночастиц полициклических углеводородов, смол и асфальтенов, которые проявляют полупроводниковые свойства. Для правильной эксплуатации таких диэлектриков важно знать, как при длительном использовании изменяются их физико-химические свойства и наблюдаются явления низкотемпературного пробоа.

Перспективу в этом направлении дают методы, основанные на принципе «спектр — свойства», которые позволяют определять

¹ Разработано совместно с Д. О. Шуляковской.

совокупность различных свойств по интегральным спектроскопическим характеристикам (спектроскопическим дескрипторам), в частности интегральным силам осциллятора. Например, для сложных диэлектриков важно знать изменение вязкости в текучем состоянии по энергии активации вязкого течения, концентрацию парамагнитных центров — ПМЦ (концентрации свободных стабильных радикалов) и средние характеристики электронной структуры. Известно, что увеличение концентрации ПМЦ и уменьшение средней молекулярной массы характеризуют способность вещества к деструкции под влиянием внешних факторов, таких как свет, кислород воздуха или температура.

Контроль изменения ПМЦ и электронных свойств дает возможность нахождения интересных эффектов, связанных с низкотемпературным пробоем диэлектриков, например за счет превращения диэлектрика в полупроводник. Так, в многокомпонентных диэлектриках с ростом температур до 200 °С обнаружено возрастание удельной электропроводности на несколько порядков, от 10^{-12} до $5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, и одновременный рост ПМЦ на порядок. Это свидетельствует о фазовом переходе «диэлектрик — полупроводник», обусловленном накоплением ПМЦ в диэлектрике. Этот эффект объясняется образованием ПМЦ в результате распада слабых углеродных связей смол и асфальтенов входящих в состав диэлектриков¹.

Преимуществом методик, представленных в данной лабораторной работе, является возможность быстрого определения свойств диэлектрика. Для выполнения работы необходимо ознакомиться с материалами гл. 2 и 3 теоретической части (параграф 2.13 и подпараграфы 3.3.1, 3.3.3).

Объекты исследования: сложные органические диэлектрики — нефтяные остатки, битуминозные материалы.

Пример

Рассмотрим определение физико-химических свойств диэлектриков на примере гудрона западно-сибирской нефти.

1. Готовим раствор образца диэлектрика гудрона западно-сибирской нефти с концентрацией 0,065 г/л по методике, описанной в лабораторной работе № 12.

2. Регистрируем оптический спектр поглощения толуольного раствора (рис. Л13.1 и табл. Л13.1).

¹ Petrov A. M. et al. Features of temperature dependence of electrical conductivity in multicomponent organic spin glasses // Inorganic materials: applied research. 2016. № 7. P. 453—457; Доломатов М. Ю. и др. Особенности электропроводности и свойств аморфных полупроводников на основе асфальтенов // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2013. № 3. С. 109—114.

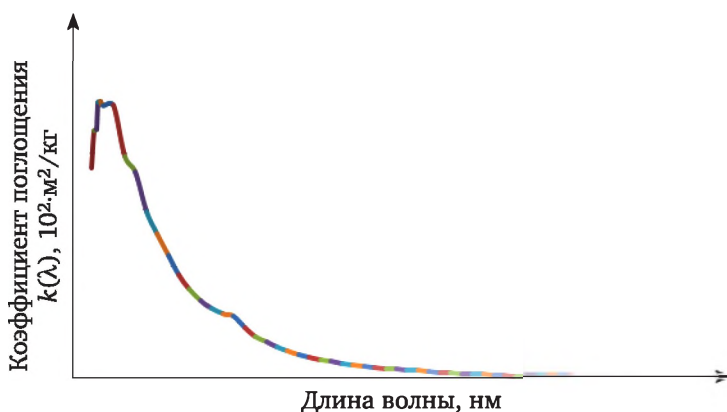


Рис. Л13.1. Оптический спектр поглощения диэлектрика — гудрона западно-сибирской нефти

Таблица Л13.1

Электронный спектр поглощения многокомпонентного органического диэлектрика — гудрона западно-сибирской нефти

Номер интервала	λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$, $10^2 \cdot \text{м}^2 / \text{кг}$	Номер интервала	λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$, $10^2 \cdot \text{м}^2 / \text{кг}$
1	280	18,704	26	530	1,222
2	290	24,190	27	540	1,100
3	300	24,205	28	550	1,039
4	310	19,652	29	560	0,963
5	320	18,368	30	570	0,886
6	330	14,807	31	580	0,825
7	340	12,882	32	590	0,733
8	350	11,002	33	600	0,672
9	360	9,245	34	610	0,657
10	370	8,038	35	620	0,581
11	380	7,045	36	630	0,565
12	390	6,296	37	640	0,565
13	400	5,807	38	650	0,428
14	410	5,639	39	660	0,397
15	420	4,600	40	670	0,367
16	430	3,836	41	680	0,321

Окончание табл. Л13.1

Номер интервала	λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$, $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	Номер интервала	λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$, $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$
17	440	3,316	42	690	0,290
18	450	2,919	43	700	0,321
19	460	2,552	44	710	0,275
20	470	2,292	45	720	0,275
21	480	2,017	46	730	0,244
22	490	1,773	47	740	0,229
23	500	1,666	48	750	0,183
24	510	1,482	49	760	0,183
25	520	1,345	50	770	0,214
			51	780	0,214

3. Далее определяем ИСО θ_k , которая рассчитывается методом трапеций обработкой электронных спектров поглощения (см. табл. Л13.1):

$$\theta_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} k(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left(\frac{k(\lambda_1) + k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} k(\lambda_i) \right),$$

где k — коэффициент поглощения, $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (или $\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$); $\Delta\lambda$ — шаг сканирования спектра, в данном случае 10 нм; n — число разбиений спектра.

ИСО для гудрона западно-сибирской нефти:

$$\theta_k = \int_{280}^{780} k(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left(\frac{k(\lambda_1) + k(\lambda_{51})}{2} + \sum_{i=2}^{50} k(\lambda_i) \right) = 10 \cdot \left(\frac{18,704 + 0,214}{2} + \sum_{i=2}^{50} k(\lambda_i) \right) = 2179,68 (10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}).$$

Определяем ИСО в видимом диапазоне спектра:

$$\theta_{k \text{ вид}} = \int_{380}^{780} k(\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left(\frac{k(\lambda_{11}) + k(\lambda_{51})}{2} + \sum_{i=12}^{50} k(\lambda_i) \right) = 10 \cdot \left(\frac{7,045 + 0,214}{2} + \sum_{i=12}^{50} k(\lambda_i) \right) = 627,045 (10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}).$$

где θ_k — ИСО, рассчитанная в диапазоне 280—780 нм; $\theta_{k \text{ вид}}$ — ИСО, рассчитанная в видимом диапазоне спектра 380—780 нм.

4. Используя принцип «спектр — свойства», по табл. Л.13.1 рассчитываем физико-химические свойства диэлектрика:

Относительная плотность гудрона:

$$\rho = 0,9250 + 0,0001\theta_k = 0,9250 + 0,0001 \cdot 627,063 = 0,9877.$$

Его молярная масса:

$$M = 289,4033 + 0,9843\theta_k = 289,4033 + 0,9843 \cdot 627,063 = 907 (\text{г}/\text{моль}).$$

Определяем коксуюмость по Конрадсону (в процентах по массовой доле):

$$g = 1,4990 + 0,0316\theta_k = 1,4990 + 0,0316 \cdot 627,063 = 21,3 \text{ \%}.$$

Находим реологическую характеристику — энергию активации в вязкотекучем состоянии:

$$E_a = -1,6880 + 0,0752\theta_k = -1,6880 + 0,0752 \cdot 627,063 = 45,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

Применительно к многокомпонентным системам мы можем говорить только о средних значениях ПИ и СЭ, так как результирующий спектр является суммой большого количества индивидуальных спектров компонентов смеси, поэтому правильно говорить о эффективных потенциале ионизации (ЭПИ) и сродстве к электрону (ЭСЭ):

$$\text{ЭПИ} = 8,3412 - 0,175 \cdot \ln(\theta_k) = 8,3412 - 0,175 \cdot \ln(627,063) = 7,21 \text{ (эВ)};$$

$$\text{ЭСЭ} = 0,1267 + 0,1110 \cdot \ln(\theta_k) = 0,1267 + 0,1110 \cdot \ln(627,063) = 0,84 \text{ (эВ)}.$$

Оценим количество стабильных свободных радикалов (концентрацию парамагнитных центров):

$$\text{ПМЦ} = -6,1701 + 0,0289 \cdot \theta_{k \text{ вид}} = -6,1701 + 0,0289 \cdot 2179,68 = 56,8,$$

где ПМЦ — концентрация парамагнитных центров, 10^{18} -спин/см³.

Из данного примера следуют выводы, что с применением методов оптической спектроскопии можно исследовать физико-химические свойства и средние электронные характеристики сложных многокомпонентных систем, состоящих из огромного количества органических соединений, что важно для науки и технологии.

Задание

1. В лаборатории подготовьте образец и получите спектр диэлектрика. Возможно использование готовых спектров (табл. П.4 приложения согласно варианту).
2. Опишите особенности спектра и рассчитайте значения интегральной силы осциллятора многокомпонентного органического диэлектрика по электронному спектру поглощения в УФ и (или) видимом диапазонах спектра (280—780 нм и (или) 380—780 нм).
3. Определите физико-химические свойства согласно приведенному примеру и используя табл. 3.11.
4. Сделайте выводы по работе.
5. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:
 - цель, задачи, краткое изложение теории;
 - все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
 - электронный спектр поглощения вещества, полученные в программной среде Excel;

- все результаты расчетов искомых параметров;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Проводится регистрация спектров веществ на спектрофотометре СФ-2000 с предварительной подготовкой их растворов.

В качестве растворителя рекомендуется брать толуол марки Х.Ч. или Ч.Д.А.

Раствор должен удовлетворять требованиям, указанным в лабораторной работе № 12.

Полученный раствор образца заливают в кварцевую кювету и помещают в кюветное отделение спектрофотометра СФ-2000, при этом фиксируют толщину кюветы l . Предварительно помещают кювету сравнения с чистым растворителем.

Регистрацию спектров веществ проводится в диапазоне 280—780 нм с шагом 10 нм.

2. Проводят обработку полученных спектров — при каждой длине волны определяется коэффициент поглощения согласно закону Бугера — Ламберга — Бера

$$k(\lambda) = D(\lambda) / (cl),$$

где $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$; D — оптическая плотность, измеренная спектрофотометром, безразмерная величина; c — концентрация раствора, г/л; l — толщина поглощающего слоя, в данном случае — ширина кюветы спектрофотометра.

3. В программной среде Excel строят электронный спектр поглощения вещества и описываются его особенности согласно примеру (см. рис. Л13.1).

4. Далее определяются ИСО θ_k в спектральных диапазонах 380—780 нм и 280—780 нм согласно примеру.

5. На основе принципа «спектр — свойства» рассчитывается физико-химические свойства диэлектрика: относительная плотность, молярная масса, коксуемость по Конрадсону, энергия активации в вязкотекучем состоянии, средние ПИ и СЭ (ЭПИ, ЭСЭ) и концентрация парамагнитных центров.

6. Проводится анализ полученных результатов.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие компоненты входят в состав многокомпонентных органических диэлектриков?
2. В чем заключаются особенности химического состава и строения компонентов многокомпонентных диэлектриков?
3. В чем заключается принцип «спектр — свойства»?

4. Как определить интегральные силы осциллятора по оптическим спектрам поглощения ?

5. Опишите методику расчета физико-химических свойств по спектрам поглощения.

6. Какими факторами может быть обусловлен низкотемпературный пробой диэлектрика?

Литература

1. *Доломатов, М. Ю.* Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М. Ю. Доломатов, Д. О. Шуляковская // Химия и технология топлив и масел. 2013. — № 2. — С. 49—52.

1. *Доломатов, М. Ю.* Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине. Ч. 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц / М. Ю. Доломатов, Э. А. Ковалева, К. Ф. Латыпов ; под научной редакцией М. Ю. Доломатова. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2019.

3. *Dolomatov, M. Yu.* Evaluation of physico-chemical properties of hydrocarbon systems based on spectrum-property and color-property correlations / M. Yu. Dolomatov [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — July 2013. — Vol. 49. — Is. 3. — P. 273—280.

Лабораторная работа № 14¹

Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— особенности электронных спектров органических веществ, содержащих π -электронную систему и способы расчета ПИ и СЭ по цветовым интегральным характеристикам;

уметь

— определять цветовые характеристики оптических спектров органических полициклических полупроводников;

владеть

— методикой расчетов потенциала ионизации и сродства к электрону органических полупроводников, используя закономерности «цвет — свойства».

Цель работы: изучить характеристики электронной структуры молекул полициклических органических полупроводников, используя закономерности «цвет — свойства».

Необходимые теоретические сведения

В основе работы – оценка ПИ и СЭ полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам стандартных растворов, которые определяются по спектрам поглощения и пропускания в видимой области в диапазоне 380—780 нм.

Соответствующие теоретические основы работы, а также методики эксперимента и расчета содержатся в теоретической части в параграфах 2.4, 3.4 и в лабораторных работах № 6 и 7.

Объекты исследования: молекулы ароматических соединений, имеющих более трех ароматических конденсированных колец: рядов перилена, бисантена, антантрена и др.

Рассмотрим методику² оценки первых потенциалов ионизации и сродства к электрону на примере: оценим ПИ и СЭ для 1,2-бензперилена по ЦХ в системе CIE XYZ (источник излучения D₆₅).

¹ Разработано совместно с Г. У. Ярмухаметовой и Д. О. Шуляковской.

² Доломатов М. Ю., Ярмухаметова Г. У., Шуляковская Д. О. Способ определения потенциала ионизации и сродства к электрону. Патент РФ № 2425357. 27.07.2011. Бюл. № 21.

1. Навеску образца (0,1—0,2 г) растворяем в толуоле до значения концентрации раствора, приблизительно равного 15 г/л.

2. Регистрируем оптический спектр раствора в диапазоне 380—780 нм (рис. Л14.1) и рассчитываем цветовые координаты (табл. Л14.1).

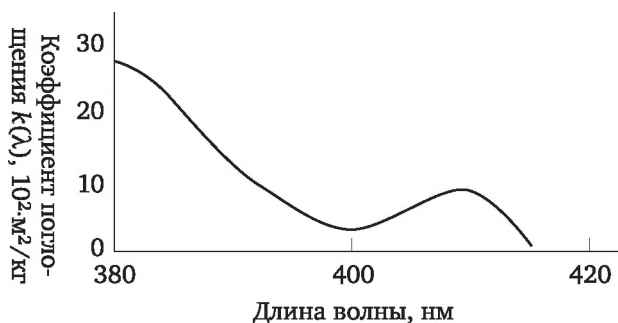


Рис. Л14.1. Электронный спектр поглощения 2,3-бензпицена

Таблица Л14.1

Определение цветовых характеристик 2,3- бензпицена

λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$	Функция спектрального коэффициента пропускания $\tau(\lambda)$	Произведения для расчета X_D	Произведения для расчета Y_D	Произведения для расчета Z_D
			$E_D(\lambda)\bar{x}\tau(\lambda)$	$E_D(\lambda)\bar{y}\tau(\lambda)$	$E_D(\lambda)\bar{z}\tau(\lambda)$
380	27,17	0	0	0	0
390	9,64	2,4E-145	5,2E-147	1,2E-148	2,5E-146
400	4,83	3,31E-73	3,71E-74	1,03E-75	1,76E-73
410	8,59	1,3E-129	4,9E-130	1,3E-131	2,3E-129
420	0	1	1,184	0,0352	5,6878
430	0	1	2,3292	0,0952	11,3679
440	0	1	3,4574	0,2283	17,3426
450	0	1	3,7223	0,4207	19,6199
460	0	1	3,2416	0,6688	18,607
470	0	1	2,1246	0,9894	13,9998
480	0	1	1,0485	1,5245	8,9165
490	0	1	0,3294	2,1415	4,7895
500	0	1	0,0507	3,3438	2,8158
510	0	1	0,0948	5,1311	1,6138

Окончание табл. Л14.1

λ , нм	Коэффициент поглощения $k(\lambda)$	Функция спектрального коэффициента пропускания $\tau(\lambda)$	Произведения для расчета X_D	Произведения для расчета Y_D	Произведения для расчета Z_D
			$E_D(\lambda)\bar{x}\tau(\lambda)$	$E_D(\lambda)\bar{y}\tau(\lambda)$	$E_D(\lambda)\bar{z}\tau(\lambda)$
520	0	1	0,6278	7,0411	0,7755
530	0	1	1,6867	8,7852	0,4301
540	0	1	2,8689	9,4248	0,2005
550	0	1	4,2652	9,7922	0,0856
560	0	1	5,6257	9,4155	0,0369
570	0	1	6,9448	8,6753	0,0191
580	0	1	8,3066	7,8869	0,0154
590	0	1	8,6143	6,3539	0,0092
600	0	1	9,0463	5,374	0,0068
610	0	1	8,5008	1,2618	0,0025
620	0	1	7,0906	3,1619	0,0017
630	0	1	5,0638	2,0889	0
640	0	1	3,5475	1,3862	0
650	0	1	2,1462	0,81	0
660	0	1	1,2515	0,4629	0
670	0	1	0,6807	0,2492	0
680	0	1	0,3468	0,126	0
690	0	1	0,1497	0,0541	0
700	0	1	0,0772	0,0278	0
710	0	1	0,0408	0,0148	0
720	0	1	0,0169	0,0058	0
730	0	1	0,0093	0,0033	0
740	0	1	0,005	0,0021	0
750	0	1	0,0018	0,0006	0
760	0	1	0,0009	0,0004	0
770	0	1	0,0006	0	0
780	0	1	0	0	0
Сумма =			94,50	96,98	106,34

3. По спектрам поглощения рассчитываем функцию распределения спектрального коэффициента пропускания раствора, используя следующую зависимость:

$$\tau(\lambda_i) = 10^{-k(\lambda_i) \cdot c \cdot l}, \quad (\text{Л14.1})$$

где $\tau(\lambda)$ — коэффициент пропускания в видимой части спектра; k — коэффициент поглощения, $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$; c — концентрация исследуемого раствора, г/л; l — толщина кюветы, см; λ — длина волны, нм.

4. Рассчитываем координаты цвета (X , Y , Z) в цветовой системе CIE XYZ для источника D_{65} :

$$\begin{aligned} X_j &= q_j \cdot \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{x}(\lambda), \\ Y_j &= q_j \cdot \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{y}(\lambda), \\ Z_j &= q_j \cdot \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \tau(\lambda) \bar{z}(\lambda), \end{aligned} \quad (\text{Л14.2})$$

где $\tau(\lambda)$ — коэффициент пропускания в видимой части спектра; $E_j(\lambda)$ — спектральная плотность источника излучения в видимом диапазоне (табл. Л14.1); q_j — нормирующий коэффициент; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} — функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя; λ — длина волны от 380 до 780 нм; j — индекс, указывающий источник излучения, в данном примере $j = D_{65}$, а $q_{D_{65}}$ — нормировочный коэффициент:

$$q_i = 100 \frac{1}{E_i(\lambda_1) \bar{y}(\lambda_1) + \dots + E_i(\lambda_n) \bar{y}(\lambda_n)}. \quad (\text{Л14.3})$$

Задача интегрирования облегчается тем, что в таблице даны произведения E_i на функции стандартного наблюдателя \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , поэтому для расчета координат цвета достаточно знать только спектры пропускания растворов.

Суммируя (Л14.2) с учетом (Л14.1) и (Л14.3), находим значение координат цвета следующие:

$$X_D = 94,50; Y_D = 96,98; Z_D = 106,34.$$

Определяем потенциал ионизации по зависимости (3.34) (коэффициенты выбираем из табл. 3.12), в которой учитываем одну из координат цвета, например, X_D :

$$\text{ПИ} = 6,2655 + 0,0104X_D;$$

$$\text{СЭ} = 1,4439 - 0,0066X_D;$$

при $X_D = 94,50$ имеем $\text{ПИ} = 7,25$ эВ, $\text{СЭ} = 0,82$ эВ, что незначительно отличается от экспериментальных данных.

Задание

1. Определите цветовые характеристики раствора органического полупроводника из приложения (табл. П.9) согласно варианту в колориметрических системах XYZ и RGB. Концентрацию раствора принять равной $c = 15$ г/л.

2. Оцените первый ПИ и СЭ полупроводника по зависимостям (3.34) и (3.35).

3. Определите энергию высшей занятой ВЗМО и НСМО исследуемой молекулы полупроводника (структуры молекул даны в табл. П.10 приложения) методом РМЗ. Проведите корректировку полученных значений на экспериментальные методы (фотоэлектронную спектроскопию и полярографию) по полуэмпирическим зависимостям:

$$IP_{\text{скор}} = 1,1781E_{\text{ВЗМО}} - 2,2599,$$

$$EA_{\text{скор}} = 0,7985E_{\text{НСМО}} - 0,1806.$$

4. Сравните полученные оценки электронных характеристик органических полупроводников.

5. Сделайте выводы по работе.

6. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
- изображение спектров изучаемого вещества, получаемых в программной среде Excel;
- все результаты расчетов искомых параметров;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Проводится регистрация спектров веществ на спектрофотометре СФ-2000 с предварительной подготовкой их растворов.

2. Растворитель подбирается с учетом его оптической прозрачности в области поглощения исследуемого вещества.

Предварительно взвешенную в химическом стаканчике навеску исследуемого вещества растворяют в растворителе и определяют концентрацию раствора, г/л:

$$C_1 = m_{\text{навески}} / V_{\text{раств-ля}}$$

Растворы должны удовлетворять требованиям, указанным в лабораторной работе № 12.

Если образец затемненный, то проводится дополнительное разбавление раствора до бледного желтого цвета и пересчитывают концентрацию C_2 .

Полученный раствор образца заливают в кварцевую кювету и помещают в кюветное отделение спектрофотометра СФ-2000, при этом фиксируют толщину кюветы l . Предварительно помещают кювету сравнения с чистым растворителем;

Регистрацию спектров веществ проводится в видимом диапазоне 380—780 нм с шагом 10 нм.

2. Проводят обработку полученных спектров — при каждой длине волны определяется коэффициент поглощения согласно закону Бугера — Ламберга — Бера:

$$k(\lambda) = D(\lambda)/(cl),$$

где $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$; D — оптическая плотность, измеренная спектрофотометром, безразмерная величина; c — концентрация раствора, г/л; l — толщина поглощающего слоя, в данном случае — ширина кюветы спектрофотометра.

В программной среде Excel строят спектр вещества согласно примеру (см. рис. Л14.1); затем при каждой длине волны определяют коэффициент пропускания $\tau(\lambda)$ согласно примеру.

3. Используя систему МКО, определяют цветовые характеристики (ЦХ) молекул по электронным спектрам поглощения в системе XYZ.

4. По найденным ЦХ определяются вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) и сродство к электрону (СЭ).

5. Оценивают энергию ВЗМО и НСМО исследуемых образцом методом квантовой химии.

Соответствующая методика оценки энергии ВЗМО и НСМО исследуемой структур молекул методом РМЗ приведена в лабораторной работе № 10.

6. Сопоставляются результаты расчета и эксперимента.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие молекулы полициклических углеводородов используют в качестве органических полупроводников в нанoeлектронике в настоящее время?
2. Как связаны первый потенциал ионизации и сродство к электрону с шириной зоны проводимости?
3. Как определить цветность вещества, используя систему CIE XYZ?
4. Опишите, в чем заключаются методики расчета цвета по спектрам поглощения и пропускания.

Литература

1. Доломатов, М. Ю. Общее цветоведение. Теория цвета и ее практическое применение / М. Ю. Доломатов. — Germany, Saarbrücken : Lambert Academy Publishing, 2011.

2. Доломатов, М. Ю. Оценка первых потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB / М. Ю. Доломатов, Г. У. Ярмухаметова, Д. О. Шуляковская // Прикладная физика. — 2011. — № 1. — С. 20—31.

3. Применение цветоведения в текстильной промышленности. Ч. 1 / под редакцией Л. И. Беленького, Н. С. Овечкиса. — 2-е изд. — Москва : Легпромиздат, 1970.

4. Fairchild, M. D. Color appearance models / M. D. Fairchild. — Second Edition. — Munsell color Science laboratory, Rotchester Institut of technology, USA, 2004.

5. ISO/ CIE 10526. CIE standard illuminants for colorimetry.

Лабораторная работа № 15¹

Определение совокупности физико-химических свойств органических полупроводников и диэлектриков по фотоизображениям

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— теоретические основы методики определения совокупности физико-химических свойств органических полупроводников и диэлектриков по фотоизображениям их стандартных растворов;

уметь

— экспериментально определять цветовые характеристики фотоизображения органических полупроводников и диэлектриков;

— экспериментально определять физико-химические свойства органических диэлектриков и полупроводников по цветовым характеристикам их фотоизображения;

владеть

— методикой расчета цветовых характеристик и свойств органических полупроводников и диэлектриков фотоизображениям их стандартных растворов.

Цель работы: исследовать возможность определения физико-химических свойств многокомпонентных полициклических полупроводников и диэлектриков по фотоизображениям их стандартных растворов.

Необходимые теоретические сведения

Для промышленности и научных исследований особый интерес представляет разработка дистанционных методов контроля физико-химических свойств сложных систем, состоящих из очень большого числа компонентов, например различных природных смол, природных битумов, нефтей и нефтепродуктов, а также многокомпонентных диэлектриков и полупроводников, которые включают значительное количество наночастиц. К таким системам относятся высококипящие нефтяные фракции, асфальто-смолистые вещества и другие объекты.

¹ Разработано совместно с Д. О. Шуляковской.

Как отмечалось в гл. 3, существует возможность определения таких свойств по цветовым характеристикам или интегральным характеристикам электронных спектров поглощения. Это дает возможность использовать не только спектры поглощения, но и спектры пропускания и отражения цвета, которые фиксируются на цифровой фотоаппаратуре.

В последние годы разработаны методики, которые позволяют получить информацию о физико-химических свойствах сложных систем, используя фотоизображение¹.

Предлагаемая методика состоит в том, что определение физико-химических свойств, например относительной плотности, средней числовой молекулярной массы, коксуетости по Конрадсону, энергии активации вязкого течения, сложных молекулярных систем производится путем определения интегрального показателя поглощения многокомпонентной углеводородной системы, линейно коррелирующего с определяемыми физико-химическими свойствами. Интегральный показатель поглощения многокомпонентной углеводородной системы определяется по концентрации раствора образца и его цветовой характеристике в колориметрической системе XYZ. Важно отметить, что первичное определение цветовых характеристик раствора образца производится по фотографическому изображению раствора в колориметрической системе sRGB. В дальнейшем выполняется переход из колориметрической системы sRGB в колориметрическую систему XYZ с учетом стандартных источников излучения. Далее по цветовой характеристике и концентрации стандартного раствора определяется интегральный показатель поглощения вещества, который линейно коррелирует с определяемыми ФХС. В результате имеем упрощение и ускорение определения ФХС.

Преимущество методики заключается в том, что для определения цветовой характеристики растворов не требуется применять сложную аппаратуру для регистрации электронных спектров поглощения. Это дает возможность упростить, повысить производительность и осуществлять дистанционный контроль определения свойств сложных молекулярных систем.

Объекты исследования: многокомпонентные диэлектрики — гудрон западно-сибирской нефти; многокомпонентные полупроводники — полициклические смолистые вещества и нефтяные асфальтены Западно-Сибирского, Удмурдского и Приобского месторождения (см. табл. П.11 в приложении).

¹ Доломатов М. Ю., Шуляковская Д. О., Доломатова М. М. Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем. Патент РФ № 2013151041. 22.07.2015. Бюл. № 14. Шуляковская Д. О. Разработка и технологическое применение оптических методов контроля физико-химических свойств высококипящих нефтяных фракций: дисс. ... канд. техн. наук. Уфа : УГНТУ, 2015.

Эксперименты выполняются следующим образом.

1. Приготавливаются растворы веществ в оптически прозрачных растворителях, например в толуоле (лабораторная работа № 13).

2. Полученный раствор заливают в кварцевую кювету, помещают в специальную камеру и регистрируют фотоизображение растворов в стандартных источниках света.

3. Полученное изображение обрабатывается в графическом редакторе Adobe PhotoShop, в котором получают координаты цвета в системе $sRGB$.

4. Определяют координаты цвета X_{photo} путем преобразования координат:

$$X_{photo} = 0,4124564 \cdot R_{sRGB} + 0,3575761 \cdot G_{sRGB} + 0,1804375 \cdot B_{sRGB}.$$

Определяют координату цвета X_D системы CIE XYZ путем корректировки координаты цвета фотоизображения X_{photo} на стандартный источник D_{65} :

$$X_D = 9,2205 + 0,6497 \cdot X_{photo}.$$

6. Определяют ИСО органического полупроводника или диэлектрика по значениям координат цвета (R_{sRGB} , G_{sRGB} , B_{sRGB}) фотографии и концентрации раствора образца исследуемого вещества (табл. П.11 приложения):

$$q_{XYZphoto} = F_1 R_{sRGB} + F_2 G_{sRGB} + F_3 B_{sRGB}, \quad (Л15.1)$$

где $q_{XYZphoto}$ — цветовая характеристика фотоизображения раствора образца в колориметрической системе XYZ; R_{sRGB} , G_{sRGB} , B_{sRGB} — координаты соответственно красного, зеленого и синего цветов в колориметрической системе $sRGB$, определяемые по фотоизображению; F_1 , F_2 , F_3 — стандартные коэффициенты перехода из колориметрической системы $sRGB$ в XYZ (табл. Л15.1).

Таблица Л15.1

Коэффициенты перехода из колориметрической системы $sRGB$ в колориметрическую систему XYZ

ЦХ (по фотоизображению), $q_{XYZphoto}$	Коэффициенты зависимости (Л15.1)		
	F_1	F_2	F_3
Координата цвета X_{photo}	0,4124564	0,3575761	0,1804375
Координата цвета Y_{photo}	0,2126729	0,7151522	0,0721750

7. Далее рассчитываются координаты цвета X и Y для стандартного источника излучения D_{65} CIE. Для этого полученную координату

нату цвета по фотографии (X_{photo} или Y_{photo}) корректируют на соответствующий стандарту источник:

$$q_{XYZ} = C_0 + C_1 q_{XYZphoto} \quad (Л15.2)$$

где q_{XYZ} — цветовая характеристика, рассчитанная по спектрам поглощения и зависящая от стандартного источника D_{65} CIE; C_0 , C_1 — константы, зависящие от стандартного источника, особенностей фотоаппаратуры и условий съятия фотоизображений, полученные по модельным соединениям — красителям (табл. Л15.2).

Таблица Л15.2

Статистические характеристики зависимости ЦХ растворов красителей, рассчитанных по электронным спектрам и определенных по фотоизображениям

ЦХ (по спектру), q_{XYZ}	ЦХ (по фото- изображению), $q_{XYZphoto}$	Источник излу- чения*	Коэффициенты зависимости (Л15.2)		Коэффициент корреляции	Коэффициент вариации, %	Стандартное отклонение
			C_1	C_0			
X^D	X_{photo}	№ 1	0,6769	11,3354	0,97	5,94	4,73
Y^D	Y_{photo}	№ 1	0,6449	13,1002	0,97	6,08	4,89
X^D	X_{photo}	№ 2	0,6497	9,2205	0,98	4,46	3,55
Y^D	Y_{photo}	№ 2	0,6184	10,5108	0,99	3,84	3,09

* Источник № 1 — дневной солнечный свет; источник № 2 — люминесцентная лампа.

8. Далее необходимо найти совокупность ФХС: относительную плотность, среднюю числовую молекулярную массу, коксуемость по Конрадсону, энергию активации вязкого течения, эффективный потенциал ионизации, эффективное сродство к электрону исследуемого органического полупроводника или диэлектрика по рассчитанным значениям интегральной силы осциллятора по зависимости

$$\theta_k = D_0 + D_1 \ln(q_{XYZ}),$$

где θ_k — ИСО для видимого диапазона электромагнитного спектра 380—780 нм; q_{XYZ} — цветовая характеристика раствора X_D или Y_D образца в колориметрической системе XYZ, скорректированная на стандартный источник излучения D_{65} по (Л15.2); D_0 , D_1 — коэффициенты, являющиеся функциями концентрации растворов и зависящие от типа ЦХ и стандартного источника излучения, с которым данная ЦХ рассчитана, $D_0 = A_0 c^{A_1}$, $D_1 = B_0 c^{B_1}$; A_0 , A_1 , B_0 , B_1 — коэффициенты, зависящие от типа цветовой характеристики и стандартного источника излучения (табл. Л15.3); c — концентрация раствора.

Таблица Л15.3

Коэффициенты зависимости интегрального показателя поглощения и некоторых ЦХ

ЦХ (по спектру), q_{xyz}	Коэффициенты				Коэффициент корреляции
	A_0	A_1	B_0	B_1	
X^D (стандартный источник D_{65})	2838,2579	-0,9292	-620,0630	-0,9287	1,00
Y^D (стандартный источник D_{65})	2374,3760	-0,9923	-512,1944	-0,9938	1,00

9. Используя табл. Л15.4, определяем совокупность физико-химических свойств образцов:

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \theta_k$$

где $\theta_k = \int \int k(\lambda) ddn$; $k(\lambda)$ – показатель поглощения, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$; n — число полос в спектре; λ — длина волны, нм.

Таблица Л15.4

Физико-химическое свойство	Диапазон определения θ_k , нм	Коэффициенты зависимости «спектр — свойства»			
		$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \theta_k$		Корреляции	Вариации, %
		α_1 , $10^7 \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{размерность свойства})$	α_0 , размерность свойства		
Коксуемость по Конрадсону, %	380—780	0,0316	1,4990	1,00	5,86
Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	380—780	0,0752	-1,6880	1,00	7,77
Среднечисловая молярная масса, г/моль	380—780	0,9843	289,4033	0,99	11,73
Относительная плотность	380—780	0,0001	0,9250	0,98	1,20
Концентрация углеродных парамагнитных центров, 10^{18} . спин/см ³	280—780	0,0289	-6,1701	0,99	13,53

ИСО θ_k рассчитывается численно путем обработки спектров.

Пример

Требуется определить физико-химические свойства многокомпонентного органического полупроводника — асфальтенов гудрона западно-сибирской нефти: относительную плотность ρ , среднюю числовую молекулярную массу M , коксуюемость по Конрадсону g , энергию активации вязкого течения E_a , эффективный потенциал ионизации и средство к электрону образца.

1. Готовим толуольный раствор асфальтена. Приготовленную заранее навеску асфальтена растворяем в химическом стаканчике растворителем — толуолом, чтобы значение концентрации раствора асфальтена находилось в диапазоне 0,03—0,009 г/л. В нашем случае концентрация составляет $c = 0,0113$ г/л.

2. Раствор образца переливаем в кювету и помещаем в специальную белую камеру наподобие приведенной в параграфе 3.5. Затем проводим регистрацию фотизображения раствора с дневным солнечным светом в качестве источника излучения.

3. Полученную фотографию обрабатываем в графическом редакторе и определяем координаты цвета в системе $sRGB$:

$$R_{sRGB} = 138, G_{sRGB} = 124, B_{sRGB} = 106.$$

4. Координату цвета Y_{photo} в системе XYZ выразим через цветовые координаты системы $sRGB$ по эмпирической зависимости

$$\begin{aligned} Y_{photo} &= 0,2126729R_{sRGB} + 0,7151522G_{sRGB} + 0,0721750B_{sRGB} = \\ &= 0,2126729 \cdot 138 + 0,7151522 \cdot 124 + 0,0721750 \cdot 106 = 125,7. \end{aligned}$$

5. Затем переведем координату цвета Y_{photo} в систему CIE XYZ для стандартного источника D_{65} , используя эмпирическую зависимость:

$$Y_D = 13,1002 + 0,6449 \cdot Y_{photo} = 13,1002 + 0,6449 \cdot 125,7 = 94,2.$$

6. Рассчитываем интегральную силу осциллятора (ИСО) по координате цвета Y_D и концентрации раствора асфальтенов ($c = 0,0113$ г/л):

$$\begin{aligned} \theta_{lg} &= \int \int_{\lambda \epsilon} \lg \epsilon(\lambda) d\epsilon d\lambda D_0 + D_1 \ln(Y_D) = \\ &= 2374,3760c^{-0,9923} + (-512,1944c^{-0,9938}) \ln(Y_D) = \\ &= 2374,3760 \cdot 0,0113^{-0,9923} + (-512,1944 \cdot 0,0113^{-0,9938}) \ln(94,2) = \\ &= 2610,02 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}. \end{aligned}$$

7. Используя закон «спектр — свойства», находим соответствующее значение свойств.

Относительная плотность:

$$\rho = 0,9250 + 0,0001\theta_k = 0,9250 + 0,0001 \cdot 2610,02 = 1,186.$$

Средняя молярная масса:

$$\begin{aligned} M &= 289,4033 + 0,9843\theta_k = 289,4033 + 0,9843 \cdot 2610,02 = \\ &= 2858 \text{ (г/моль)}. \end{aligned}$$

Коксуемость по Конрадсону:

$$g = 1,4990 + 0,0316\theta_k = 1,4990 + 0,0316 \cdot 2610,02 = 84,0 \%$$

Энергия активации вязкого течения:

$$E_a = -1,6880 + 0,0752\theta_k = -1,6880 + 0,0752 \cdot 2610,02 = 194,6 \text{ (кДж/моль)}.$$

Эффективный потенциал ионизации:

$$\text{ЭПИ} = 8,3412 - 0,175 \cdot \ln\theta_k = 8,3412 - 0,175 \cdot \ln(2610,02) = 6,96 \text{ (эВ)}.$$

Эффективное сродство к электрону:

$$\text{ЭСЭ} = 0,1267 + 0,1110 \cdot \ln\theta_k = 0,1267 + 0,1110 \cdot \ln(2610,02) = 2,00 \text{ (эВ)}.$$

Вывод: таким образом, используя фотоизображение стандартных растворов можно получить информацию о совокупности физико-химических свойств образцов очень сложных многокомпонентных систем, состоящих из смеси органических соединений.

Задание

1. Выполните регистрацию фотоизображений исследуемых толуольных растворов на фотоаппарате с разрешением не менее 10 мегапикселей (например, Panasonic Lumix DMC-FZ50).
2. Определите ИСО образцов по ЦХ, полученным по фотоизображениям.
3. Используя табл. Л15.4, найдите совокупность ФХС: относительную плотность, среднюю числовую молекулярную массу, коксуемость по Конрадсону, энергию активации вязкого течения, эффективный потенциал ионизации, эффективное сродство к электрону изученных образцов.
4. Сделайте выводы по работе.
5. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:
 - цель, задачи, краткое изложение теории;
 - все изображения молекулярных структур, полученных в программной среде HyperChem 8.1;
 - изображения спектров изучаемого вещества;
 - все результаты расчетов искомых параметров;
 - выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить толуольные растворы образцов соединений.
2. Выполнить регистрацию фотоизображений исследуемых растворов на фотоаппарате с разрешением не менее 10 мегапикселей.
3. С помощью компьютерной обработки изображения (Adobe Photoshop, Lightroom и др.), определяются координаты цвета в системе $sRGB$ исследуемого раствора: R_{sRGB} (красный), G_{sRGB} (зеленый), B_{sRGB} (синий).

4. Затем координаты цвета из системы *sRGB* трансформируются в систему *XYZ* согласно примеру.
5. Далее производится корректировка координат цвета фотоизображения на стандартный источник D_{65} .
6. Вычисляется ИСО образцов по ЦХ, полученным по фотоизображениям.
7. Согласно приведенному примеру требуется найти совокупность ФХС: относительную плотность, среднюю числовую молекулярную массу, коксуюемость по Конрадсону, энергию активации вязкого течения, эффективный потенциал ионизации, эффективное сродство к электрону изученных образцов.
8. Сделать выводы по работе.
7. Оформить отчет.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается метод расчета ФХС органических полупроводников и диэлектриков по фотографиям?
2. Что такое интегральная сила осциллятора и как этот параметр связан с цветовыми характеристиками?
3. Укажите, какими ограничениями характеризуется рассматриваемый метод.

Литература

1. *Доломатов, М. Ю.* Общее цветоведение. Теория цвета и ее практическое применение / М. Ю. Доломатов. — Germany, Saarbrücken : Lambert Academy Publishing, 2011.
2. *Доломатов, М. Ю.* Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М. Ю. Доломатов, Д. О. Шуляковская // Химия и технология топлив и масел. — 2013. — № 2. — С. 49—52.
3. *Dolomatov, M. Yu.* Determination of physicochemical properties of multicomponent hydrocarbon systems based on integral characteristics of electronic absorption spectra / M. Yu. Dolomatov, D. O. Shulyakovskaya // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. — 2013. — Vol. 49. — № 2. — P. 175—179.
4. *Dolomatov, M. Yu.* Electron phenomenological spectroscopy and its application in investigating complex substances in chemistry, nanotechnology and medicine / M. Yu. Dolomatov, G. R. Mukaeva, D. O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. — 2013. — Vol. 3. — № 3. — P. 183—199.

Лабораторная работа № 16¹

Оценка потенциалов ионизации и сродства к электрону по интегральным параметрам автокорреляционных функций для азот- и кислородсодержащих соединений

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— радиофизические характеристики широкополосного сигнала электронных спектров поглощения;

уметь

— определять потенциал ионизации и сродство к электрону азот- и кислородсодержащих соединений по автокорреляционному параметру оптических спектров поглощения;

владеть

— методикой расчета электронных свойств молекул (потенциал ионизации и сродство к электрону) азот- и кислородсодержащих соединений по интегральному автокорреляционному параметру электронного спектра с применением закономерности «спектр — свойства».

Цель работы: определить электронные характеристики (потенциал ионизации, сродство к электрону) по интегральным параметрам автокорреляционных функций для азот- и кислородсодержащих соединений.

Необходимые теоретические сведения

В последние годы экспериментально и теоретически обоснована возможность применения интегрального автокорреляционного параметра, определяемого по широкой полосе электронного спектра поглощения в качестве дескриптора для прогнозирования донорно-акцепторных свойств — потенциалов ионизации и сродства к электрону. Этот эффект подтвержден в рядах различных органических соединений, например, окси-соединений, карбоновых кислот, кетонов и альдегидов, азотсодержащих соединений, таких как пиридинов, пиридазонов, акридинов, хинолинови замещённых производных антрахинона².

¹ Разработана совместно с К.Ф. Латыповым.

² Доломатов М. Ю. и др. Интегральные характеристики оптических спектров как новый дескриптор для сложных молекулярных систем // Бултеровские сообщения. 2019. № 1. С. 1—13.

Подробные теоретические сведения о данном эффекте содержатся в параграфе 3.3.

В работе используется экспериментальная методика, которая реализуется следующим образом.

1. Навеску исследуемого образца растворяют в соответствующем растворителе. Оптимальная концентрация для соединений, азот- и кислородсодержащих соединений, составляет $\sim 0,1$ г/л.

2. Регистрацию спектра осуществляют на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете толщиной 1 см с шагом сканирования 1 нм в видимом и УФ диапазоне (от 190 до 780 нм).

3. Коэффициент поглощения $k(\lambda)$ находят по закону Бугера — Ламберта — Бера при каждой длине волны в диапазоне от 190 до 780 нм согласно формуле

$$k(\lambda) = \frac{D(\lambda)}{c_p l},$$

где $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения при длине волны λ , г/(л·см); $D(\lambda)$ — оптическая плотность, измеренная спектрофотометром; c_p — концентрация раствора, г/л; l — длина пробега оптического излучения (ширина кюветы спектрофотометра).

4. Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon(\lambda)$, $10^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, на длинах волн $\lambda = 190 \div 780$ нм определяют по формуле

$$\varepsilon(\lambda) = k(\lambda) \cdot M,$$

где M — среднечисловая молярная масса, г/моль.

Перевод длинноволновой шкалы в энергетическую (эВ) производится согласно формуле

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

где h — постоянная Планка, $4,13567$ эВ·с; c — скорость света в вакууме, $299\,792\,458$ м/с.

5. Определение интегрального автокорреляционного параметра I_A проводится путем интегрирования спектра в границах длин волн от 190 до 780 нм:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_n} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE = \\ = \Delta E \cdot \left(\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) \lg \varepsilon(\lambda_2) + \lg \varepsilon(\lambda_{n-1}) \lg \varepsilon(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} \lg \varepsilon(E_{i-1}) \lg \varepsilon(E_i) \right),$$

где ΔE — шаг сканирования спектра, эВ; E_1 , E_n — границы спектра; n — количество полос.

6. ПИ и СЭ исследуемого образца кислород- или азотсодержащего соединения определяются по установленной в гл. 3 зависимости

$$E = \zeta_1 + \zeta_2 I_A,$$

где E — ПИ или СЭ, эВ; I_A — интегральный автокорреляционный параметр спектра; ζ_1 и ζ_2 — коэффициенты (см. табл. 3.9).

Примечание. Для спектров азотсодержащих соединений характерны полосы поглощения для переходов $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$. Например, у пиридинов имеется ($n\text{-}\pi^*$)-полоса в области поглощения 230—250 нм ($\epsilon(\lambda) = 100$) и более коротковолновая ($\pi\text{-}\pi^*$)-полоса в области 190 нм. В системах $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ отчетливо выявляется полоса ($\epsilon(\lambda) \sim 20\,000$) при 220 нм, в системе $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ эта интенсивная полоса находится при 210 нм. Полоса карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ ярко проявляется в спектрах кетонов и альдегидов в области 190 нм или же 270—285 нм.

Задание

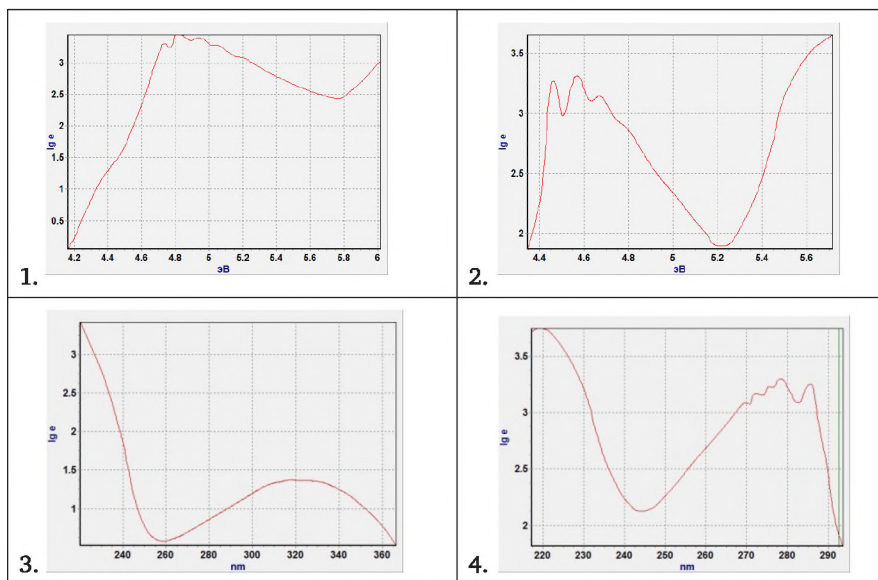
1. По изложенной методике определите ПИ и СЭ органических соединения, спектры которых приведены в табл. Л16.1.

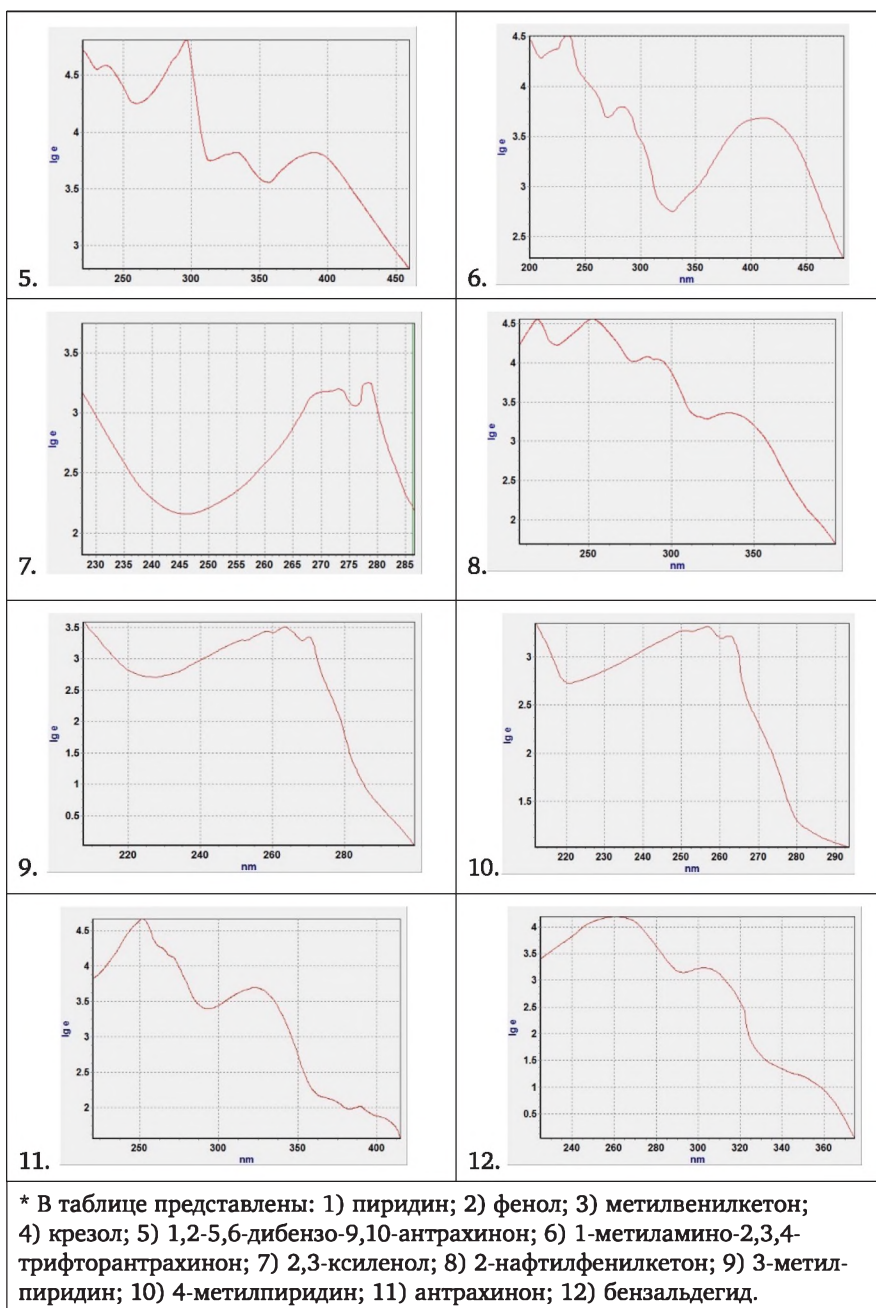
2. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Таблица Л16.1

Варианты заданий — электронные спектры поглощения органических соединений





Порядок выполнения работы

1. По заданному спектру занести в виде табличных данных численные значения логарифмического молярного коэффициента ($\lg \epsilon$) при заданной длине волны (λ).

2. Перевести длинноволновой шкалы в энергетическую (эВ).
3. Определить интегральный автокорреляционный параметр I_A в границах длин волн от 190 до 780 нм согласно примеру.
4. Определить ПИ и СЭ исследуемого образца кислород- или азотсодержащего соединения.
5. Оформить результаты расчетов в виде таблицы:

λ , нм	$\lg \epsilon$	E , эВ	I_A	ПИ, эВ	СЭ, эВ
190					
200					
...			

6. Провести анализ полученных данных.
7. В выводах указать соответствие экспериментальных данных расчетным.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое автокорреляционная функция?
2. Чем отличается интегральный параметр автокорреляционной функции от автокорреляционной функции сигнала?
3. Укажите ограничения метода определения ПИ и СЭ по ИПАКФ.
4. В чем преимущество метода определения ПИ и СЭ по ИПАКФ?
5. Дайте определение спектроскопическому дескриптору.

Литература

1. Доломатов, М. Ю. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине. Ч. 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц / М. Ю. Доломатов, Э. А. Ковалева, К. Ф. Латыпов ; под научной редакцией М. Ю. Доломатова. — Уфа : РИЦ БашГУ, 2019.
2. Латыпов, К. Ф. Способ определения потенциала ионизации и сродства к электрону органических молекул кислород- и азотсодержащих соединений / К. Ф. Латыпов, М. Ю. Доломатов. Патент № 2649243. Зарегистрирован 30.03.2018.
3. Тихонов, В. И. Статистическая радиофизика / В. И. Тихонов. — Москва : Радио и связь, 1982.

Лабораторная работа № 17¹

Определение ширины запрещенной зоны проводимости органических полупроводников на основе гетероатомных соединений

По результатам выполнения лабораторной работы студенты должны:

знать

— общие принципы теории молекулярных орбиталей и электронного строения органических полупроводников;

уметь

— определять ширину запрещенной зоны темновой и фотопроводимости гетероатомных соединений по автокорреляционному параметру оптическим спектрам поглощения;

владеть

— методикой экспериментального определения и расчета ширины запрещенной зоны темновой и фотопроводимости гетероатомных соединений по интегральному автокорреляционному параметру электронного спектра.

Цель работы: определение ширины запрещенной зоны темновой проводимости E_g^{dark} и фотопроводимости E_g^{photo} по оптическим спектрам поглощения используя интегральный автокорреляционный параметр широкой полосы оптического спектра.

Необходимые теоретические сведения

Фотоэффект — это физическое явление, заключающееся в испускании электронов вещества при его резонансном взаимодействии с потоком фотонов. Фотоэффект открыт в 1839 г. французский физиком А. Э. Беккерелем, в дальнейшем А. Эйнштейн разработал теорию этого явления. Фотоэффект подразделяется на внешний и внутренний. Внешний фотоэффект сопровождается вылетом электронов за пределы валентной зоны, при внутреннем фотоэффекте происходит изменение энергетического состояния электрона в пределах тела (полупроводника).

Основные законы внешнего фотоэффекта следующие.

Сила фототока прямо пропорциональна интенсивности светового излучения (число фотонов).

С увеличением числа фотонов увеличивается и концентрация вырванных ими электронов.

¹ Разработано совместно с К. Ф. Латыповым.

Максимальная кинетическая энергия вырываемых светом электронов возрастает с частотой света и не зависит от его интенсивности:

$$E = h\nu;$$

$$h\nu = A_{\text{вых}} + W_{\text{к}} = A_{\text{вых}} + mv^2/2,$$

где E — энергия фотоэлектрона; $A_{\text{вых}}$ — работа выхода; $W_{\text{к}}$ — кинетическая энергия.

Для каждого вещества имеется своя пороговая длина волны — красная граница, меньше которой фотоэффект не происходит:

$$h\nu \geq \epsilon_{\text{крас}}.$$

В полупроводниках и металлах существует явление фотопроводимости, связанное с ростом электропроводимости материала при воздействии электромагнитного излучения.

Кроме того, различают так называемую темновую проводимость полупроводника, которая реализуется под влиянием градиента электрического потенциала при полном отсутствии электромагнитного излучения. Знание обоих этих величин необходимы для разработке оптических переключателей, молекулярных светодиодов и эффективных преобразователей световой энергии для солнечных батарей и электростанций.

Для нахождения световой и темновой проводимости используется методика¹, которая применима для органических полупроводников, содержащих гетероатомы. В исследовании используется доказанный физический эффект связи I_A с E_g^{dark} и E_g^{photo} . Определение проводится по спектроскопическому дескриптору — интегральному автокорреляционному параметру I_A соответствующих спектров поглощения.

Определение ширины зоны темновой и световой проводимости реализуется следующим образом:

1. Приготавливается раствор исследуемого вещества. Для этого на аналитических весах берем навеску органического вещества и растворяем в соответствующем растворителе. Раствор должен быть прозрачным, вещество должно раствориться полностью, рекомендуемая концентрации должна быть менее 10^{-2} моль/л.

¹ Латыпов К. Ф., Доломатов М. Ю. Способ определения ширины запрещенной зоны органических полупроводников на основе гетероатомных соединений. Патент РФ № 2017133731/28 (059496). 27.09.2017; Доломатов М. Ю., Латыпов К. Ф., Бахтизин Р. З. Оценка донорно-акцепторных свойств кислородсодержащих соединений и ширины запрещенной зоны в нанокластерах антрахинона по интегральным характеристикам сигналов оптических спектров поглощения // Бултеровские сообщения. 2018. № 4. С. 26—33.

2. Регистрируется оптический спектр поглощения исследуемого соединения при на спектрофотометре в прозрачной хорошо промытой кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическая плотность D автоматически определяется на спектрофотометре в видимой и УФ области 190—780 нм.

3. Осуществляется переход от волновой шкалы к энергетической проводится по формуле

$$E = \frac{hc_i}{\lambda},$$

где c_i — скорость света в вакууме, м/с; h — постоянная Планка, эВ·с; λ — длина волны, нм.

4. Рассчитывается коэффициент поглощения согласно закону Бугера — Ламберга — Бера:

$$k = \frac{D}{cl},$$

где D — оптическая плотность; c — концентрация раствора, г/л; l — длина пробега электромагнитного излучения (толщина кюветы), см.

5. Определяется логарифмический молярный коэффициент поглощения по формуле

$$\varepsilon(\lambda) = k(\lambda)M,$$

где M — среднечисловая молярная масса, г/моль.

6. Определяется интегральный автокорреляционный параметр I_A широкополосного сигнала оптического спектра поглощения исследуемого соединения путем численного интегрирования логарифмического молярного коэффициента в спектральном диапазоне от 6,53 до 1,59 эВ (190—780 нм) методом трапеций:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_n} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE = \\ = \Delta E \cdot \left(\frac{\lg \varepsilon(\lambda_1) \lg \varepsilon(\lambda_2) + \lg \varepsilon(\lambda_{n-1}) \lg \varepsilon(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} \lg \varepsilon(E_{i-1}) \lg \varepsilon(E_i) \right),$$

где ε — молярный коэффициент поглощения, л·моль⁻¹·см⁻¹; E — энергия электромагнитного излучения, эВ; E_1, \dots, E_n — края спектра поглощения, эВ; ΔE — шаг сканирования спектра, эВ.

7. Определяется ширина запрещенной зоны темновой и фотопроводимости по формулам

$$E_g^{dark} = D_{01} + D_{10}I_A, \quad (Л17.1)$$

$$E_g^{photo} = D_{02} + D_{20}I_A, \quad (Л17.2)$$

где E_g^{dark} — ширина запрещенной зоны темновой проводимости, эВ; E_g^{photo} — ширина запрещенной зоны фотопроводимости, эВ; I_A — интегральный параметр от автокорреляционной функции спектра, эВ; D_{01} , D_{10} , D_{02} , D_{20} — эмпирические коэффициенты, постоянные для близких по химической природе органических полупроводников (табл. Л17.1, Л17.2).

Таблица Л17.1

Значения коэффициентов D_{01} , D_{10} для зависимости (Л17.1)

Ряд органических полупроводников	D_{01} , эВ	D_{10} , 10^{-2}	Коэффициент корреляции R^2
Антрахиноны	4,94	-6,96	0,90
Окспирены	2,60	-2,64	0,97

Таблица Л17.2

Значения коэффициентов D_{02} , D_{20} для зависимости (Л17.2)

Ряд органических полупроводников	D_{02} , эВ	D_{20} , 10^{-3}	Коэффициент корреляции R^2
Антрахиноны	1,56	-5,15	0,72
Окспирены	1,68	-6,84	0,89

Пример

Определение E_g^{dark} и E_g^{photo} для 1-диметиламино-2,3,4-трифторантрахинона ($C_{16}H_{10}NO_2$).

1. Предварительно взвешенную навеску 1-диметиламино-2,3,4-трифторантрахинона растворяем в бензоле, чтобы концентрация была менее 10^{-2} моль/л. Полученный раствор аккуратно переливаем в кварцевую кювету спектрофотометра с толщиной поглощающего слоя 1 см.

2. Регистрацию электронного спектра исследуемого образца производим на спектрофотометре СФ-2000 в оптическом диапазоне длин волн от 190 до 780 нм.

3. По электронному спектру поглощения вычисляем интегральный параметр от автокорреляционной функции согласно алгоритму, описанного выше. Для 1-диметиламино-2,3,4-трифторантрахинона значение интегрального параметра от автокорреляционной функции составляет $I_A = 48,22$ эВ.

4. 1-диметиламино-2,3,4-трифторантрахинон принадлежит к группе антрахинонов. Соответствующие значения коэффициентов зависимостей (Л17.1), (Л17.2) для данной группы приведенные в табл. Л17.1, Л17.2, составляют: $D_{01} = 4,94$ эВ, $D_{10} = -6,96 \cdot 10^{-2}$; $D_{02} = 1,56$ эВ, $D_{20} = -5,15 \cdot 10^{-3}$. Согласно этим данным E_g^{dark} и E_g^{photo} для 1-диметиламино-2,3,4-трифторантрахинона имеют следующие значения:

$$E_g^{dark} = 4,94 - 6,96 \cdot 10^{-2} \cdot 48,22 = 1,58 \text{ эВ},$$

$$E_g^{photo} = 1,56 - 5,15 \cdot 10^{-3} \cdot 48,22 = 1,31 \text{ эВ}.$$

Задание

1. По электронному спектру поглощения азот- и кислородсодержащих соединений рассчитайте интегральный параметр автокорреляционной функции. Варианты готовых спектров 1—12 приведены в табл. Л16.1.

2. По зависимостям (Л17.1) и (Л17.2) рассчитайте ширину запрещенной зоны темновой проводимости и ширину запрещенной зоны фотопроводимости, эВ.

3. Оформите лабораторную работу в виде отчета в среде Word, в котором должны быть приведены следующие данные:

- цель, задачи, краткое изложение теории;
- все результаты расчетов искомых параметров в виде таблиц;
- выводы по полученным результатам.

Порядок выполнения работы

1. По заданному спектру занести в виде табличных данных численные значения логарифмического молярного коэффициента ($\lg \epsilon$) при заданной длине волны (λ).

2. Определить интегральный автокорреляционный параметр I_A в границах длин волн от 190 до 780 нм согласно примеру.

3. Определить ширину запрещенной зоны темновой и фотопроводимости исследуемого образца кислород- или азотсодержащего соединения по зависимостям (Л17.1), (Л17.2).

4. Провести анализ полученных данных и сделать соответствующие выводы по преимуществам определения ширины зоны проводимости по оптическим спектрам поглощения.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем темновая фотопроводимость отличается от световой?
2. Что такое красная граница фотоэффекта?
3. В чем заключается сущность фотоэффекта в органических полупроводниках?
4. Объясните экситонный тип прыжковой проводимости.
5. Как изменяется проводимость полисопряженных молекул с увеличением числа π -электронов?

Литература

1. Коптюг, В. А. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений. Вып. 13. Спектры поглощения производных антрахино-

на-9,10 в инфракрасной, ультрафиолетовой и видимой областях / В. А. Коптюг. — Новосибирск : ИОХ; НИЦ МС, 1977.

2. Теренин, А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин. — Ленинград : Наука, 1967.

3. Тихонов В. И. Статистическая радиофизика / В. И. Тихонов. — Москва : Радио и связь, 1982.

4. Травень, В. Ф. Электронная структура и свойства органических молекул / В. Ф. Травень. — Москва : Химия, 1989.

Глоссарий

Ab initio (лат. «из первых принципов», «с начала») — неэмпирические приближенные методы расчета в квантовой химии.

Ангстрем — единица расстояния, равная 10^{-10} м, или 0,1 нм.

Атом — наименьшая частица химического элемента, сохраняющая его главные химические свойства. Относительная атомная масса (A) — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $1/12$ массы атома ^{12}C . Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы изотопа ^{12}C — основного изотопа природного углерода: $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 \cdot m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Средняя абсолютная масса атома (m) равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м. Известны атомы 118 химических элементов.

Атомные единицы — единицы, которые применяются для упрощения расчетов в атомной физике. Принимают, что $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$. При таком выборе единицами длины и энергии служат величины $\hbar^2/(me^2) = 1 \text{ бор} = 0,529177 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $me^4/\hbar^2 = 1 \text{ хартри} = 27,2116 \text{ эВ}$, единицей скорости — величина $e^2/\hbar = 2,18769 \cdot 10^8 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$, а единицей времени — $\hbar^3/(me^4) = 2,41888 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

Атомная орбиталь (АО) — волновая функция, которая зависит от пространственных координат одного электрона. Описывает пространственное распределение траектории электрона (без учета его спина) в атоме.

Базисный орбитальный набор (базис) — набор функций, используемых для аппроксимации атомных орбиталей. Наиболее известны базисные наборы на основе слейтеровских орбиталей (SZ — single- ζ , DZ — double- ζ , TZ — triple- ζ , QZ — quarto- ζ) и гауссовых типов. Различают:

- минимальные базисные наборы (SZ или $STO-nG$, $n = 2, 3, 4, 5, 6$), в которых каждая атомная орбиталь аппроксимируется одной базисной функцией слейтеровского типа или линейной комбинацией из n гауссиан;

- расширенные базисы (а — DZ, TZ, QZ ; б — $n\text{-}ijG$ или $n\text{-}ijkG$, $n = 3, 4, 5, 6$), в которых атомные орбитали аппроксимируются двумя, тремя и т. д. функциями слейтеровского типа;

- валентно-расщепленные базисы, в которых основные атомные орбитали аппроксимируются одной базисной функцией (обыч-

но линейной комбинацией из n гауссиан), а валентные атомные орбитали — двумя или тремя базисными функциями, каждая из которых — линейная комбинация i, j или k гауссиан;

— широкие базисы, включающие поляризационные функции, имеющие различные значения орбитального квантового числа, например для водорода учитывается p -орбиталь и d -орбитали для элементов s - и p -типов. Запись $6-31G^{**}$ означает, что АО внутренней оболочки атомов включают 6 атомных функций гауссовского типа, а валентные АО представлены тремя и одной функциями p - и d -типов. Две звездочки ** означают, что в атомах водорода также учитываются поляризационные функции p -типа. Возможны варианты $n-ijG^*$, $n-ijkG^*$, $n-ijG^{**}$, $n-ijkG^{**}$. Поляризационные функции позволяют учитывать водородные связи, геометрию и ИК-спектры молекул. Для расчета анионов используются диффузные функции, которые обозначают знаком «+» ($n-ij+G^{**}$, $n-ijk+G^{**}$, $n-ij++G^{**}$, $n-ijk++G^{**}$). Диффузные функции отражают ослабленные связи валентных электронов с ядром атома. Наличие знаков «*» и «+» означает использование комбинаций поляризационных и диффузных функций в базисных наборах. Два знака «+» («++») означают учет диффузных функций для атомов водорода. Все базисы, в которых для описания валентных орбиталей используется более чем одна базисная функция, называются валентно-расщепленными.

Бозоны — частицы или квазичастицы с нулевым или целочисленным спином. Примеры бозонов: кванты взаимодействий — фотоны, фононы, глюоны, векторные бозоны, бозон Хиггса а также молекулы с четным числом электронов.

Валентное приближение — полуэмпирические квантово-химические методы, в которых учитываются только валентные электроны.

Вандерваальсовы силы — силы атомного и молекулярного взаимодействия, обусловленные дисперсионными силами, индукционным взаимодействием и ориентационным взаимодействием, при достаточно больших расстояниях между частицами. Они связаны с корреляционными эффектами, вызванными флуктуациями наведенных дипольных моментов. Энергия вандерваальсовой связи частиц составляет $2\text{—}20$ кДж·моль $^{-1}$.

Волновая функция ψ — характеристика волновой траектории движения элементарных частиц в силовом поле. Волновая функция (ВФ) зависит от пространственных координат частицы и времени, она определяет состояние частицы. ВФ однозначна, конечна и непрерывна. Так как ВФ — комплексная величина, то физический смысл имеет квадрат волновой функции, который характеризует плотность распределения вероятности нахождения частиц в объеме — в котором частицы движутся: $\rho(x, y, z, t) = \psi\psi^*dV$.

Высшая занятая электронами молекулярная орбиталь (ВЗМО, лат. *higgest occupied molecular orbital* — **НОМО**) — орбиталь, которая играет исключительно важную роль в химических реакциях, связанных с переходом заряда. По теореме Купманса энергия ВЗМО молекулы приближенно равна потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком.

Гамильтониан — оператор полной энергии системы H : $H = T + V$ есть сумма операторов кинетической энергии T и потенциальной энергии V взаимодействующих частиц квантовой или классической системы.

Гауссиан — гауссовская волновая функция (атомная орбиталь гауссовского типа) радиальная часть которой имеет колоколообразный вид с резко ниспадающими с расстоянием от центра краями. Гауссианы превращаются в нуль при бесконечном расстоянии от ядерного центра и имеют вид $G_n = N_n r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)$, где N_n — нормировочный множитель; n — главное квантовое число (для s -орбиталей $n = 1$, для p -орбиталей $n = 2$); r — расстояние до наиболее вероятного положения электрона; $\exp(-\alpha r^2)$ — гауссовские математические функции, которыми аппроксимируется распределение электронов в атоме. В настоящее время это основные базисные функции, используемые в квантовой химии. Аппроксимация АО атомов гауссианами позволяет сравнительно быстро вычислять многоцентровые обменные и кулоновские интегралы квантовой химии.

Глобальный минимум энергии — особая точка на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), отвечающая самому глубокому минимуму. Абсолютный минимум функции n переменных. С химической точки зрения этот минимум характеризует наиболее устойчивую конфигурацию молекулярной системы.

Градиент потенциальной энергии — первая производная потенциальной энергии молекулярной системы по ядерным координатам, вектор, направленный в сторону убыли потенциальной энергии.

Графан — материал, который получается из графена присоединением к его двойным кольцам водорода. На практике кристаллы графана получают из кристаллов графена, подвергая их воздействию атомарного водорода. добавление атома водорода к каждому атому углерода графеновой структуры приводит к созданию нового материала с необычными свойствами, при этом полученная 2D-структура изменяется.

Графен — одноатомный слой углеродных бензольных колец. Благодаря своим уникальным характеристикам — атомарной толщине и высокой подвижности зарядов — он лучше других полупроводников подходит для создания главных элементов микроэлектроники — молекулярных полевых транзисторов. Носители в графен инжекти-

руясь из затвора: $n, p \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Подвижность — $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К, а эффективная масса носителей заряда близка к нулю. Установлено, что электронная структура изменяется с увеличением количества слоев, приближаясь к свойствам графита уже при 10 слоях. Однослойный графен и его двойной слой являются бесщелевыми полупроводниками с одним типом электронов и дырок. Для трех и более слоев спектр значительно усложняется — появляется несколько типов носителей заряда, а зона проводимости значительно перекрывается с валентной зоной. Это позволяет считать слойный графен, содержащий от 1 до 9 слоев, различными типами 2D-кристаллов.

Графит — 3D-кристалл углерода в виде системы плоскостей из бензольных колец, квазиметалл. Получают из кокса или нефтяного пека в процессе прокалики. Применяется в электротехнике и электрохимии. В нанотехнологии является основным сырьем для производства графена.

Детерминант Слейтера — детерминант матрицы, построенной из ортонормированных атомных или молекулярных спин-орбиталей. Позволяет получить приближенную многоэлектронную волновую функцию N электронов, обеспечивая ее правильные антисимметричные свойства. Элементы детерминанта Слейтера — волновые функции, описывающие состояния электроны в молекулярной орбитали. Перестановка электронов в молекуле эквивалентна перестановке местами столбцов (строк) детерминанта, что изменяет его знак.

Дисперсионные силы — составляющие сил межмолекулярного вандерваальсова взаимодействия, обусловленные взаимодействием мгновенных индуцированных диполей. Возникают из-за корреляции во флуктуациях распределений электронной плотности соседних молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия характеризуется зависимостью от межмолекулярного расстояния R как $\sim R^{-6}$.

Дырка — положительно заряженная квазичастица, характеризующая незанятое электроном квантовое состояние в энергетической зоне твердого тела или макромолекулы. Дырка — фермион со спином $1/2$. Эффективная масса дырки больше массы электрона, следовательно, она обладает меньшей подвижностью в электрическом поле. В кристаллах и полимерах эта дырка именуется экситоном. Ее движение создает зарядовые и спиновые волны солитонного типа.

Законы Грассмана — законы, сформулированные немецким математиком Г. Грассманом в 1856 г. *Первый закон. Любые четыре цвета находятся в линейной зависимости, хотя существует неограниченное число линейно независимых совокупностей из трех цветов*

(триад). Иначе говоря, каждый цвет может быть выражен через три линейно независимых цвета, а количество триад линейно независимых цветов бесконечно велико. Линейно независимые цвета – три цвета, каждый из которых не может быть получен смешением двух других: $F = a_1F_1 + a_2F_2 + a_3F_3$, где F — результирующий поток цветного излучения; F_1, F_2, F_3 — потоки излучений линейно независимых цветов; a_1, a_2, a_3 — постоянные коэффициенты, характеризующие вклад каждого составляющего цвета. **Второй закон.** *Непрерывному изменению результирующего цвета соответствует также непрерывное изменение составных цветов.* Этот закон делает невозможным существования какого-либо отдельного цвета, не примыкающего непосредственно к цветам смешиваемых излучений. **Третий закон.** *Цвет смеси зависит только от цветов смешиваемых компонентов и не зависит от их спектральных составов.*

Запрещенная зона — промежуток на энергетической шкале между верхней энергетической зоной, заполненной электронами (валентной), и нижней, не заполненной электронами (зоной проводимости), в твердом теле. В запрещенной зоне нет энергетических уровней. Введение доноров и акцепторов электронов в молекулы или донорных и акцепторных промесей в кристаллы создает уровни внутри запрещенной области и тем самым снижает ширину запрещенной зоны.

Заряд атомов в молекуле — электрический заряд, который выражается в целых числах от заряда электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Поскольку электроны в молекулярных орбиталях делокализованы и принадлежат одновременно многим ядрам в молекулах, создается ситуация, когда у одних атомов плотность электронного облака больше, у других — меньше. Поэтому места с повышенной электронной плотностью имеют как бы избыточный отрицательный заряд, а места с пониженной — избыточный положительный. В этих областях плотность принимает дробное значение. На самом деле дробных электрических зарядов внутри молекул не существует, есть области повышенной (пониженной) электронной плотности. Этот факт часто игнорируется в учебниках по органической и квантовой химии, и заряд атома понимают буквально как дробный электрический заряд. В природе известны единственные частицы с дробным электрическим зарядом, так называемые кварки, которые не существуют в свободном состоянии, а находятся внутри нуклонов атомного ядра. Электрический заряд кварков равен $-1/3$ и $+2/3$. В физике элементарных частиц и атомного ядра различают аналоги электрических зарядов — барионные, лептонные заряды, странность и т. д.

Интеграл перекрыwania — количественная характеристика суммарного эффекта интерференции двух волновых функций. Он равен нулю, если интерференции не происходит или эффекты

интерференционного усиления и ослабления равны. В случае полной интерференции, когда орбиталь взаимодействует сама с собой, $S_{ij} = 1$. Орбитали с нулевым интегралом взаимного перекрывания называются ортогональными. Чем больше величина интеграла перекрывания атомных орбиталей, тем больше отличие энергии образующейся молекулярной орбитали от суммы энергий исходных атомных орбиталей и тем шире энергетические полосы в твердых телах.

Ионные связи — химические связи с асимметричным распределением электронной плотности. Ионные связи имеют ненулевые значения дипольного момента и характеризуются очень большей энергией 400—1000 кДж/моль.

Квантовые числа электрона в атоме — четыре числа, которыми характеризуется состояние электрона в атоме. *Главное квантовое число* $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ характеризует энергию электрона в атоме на определенном расстоянии от ядра. *Орбитальное квантовое число* $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ характеризует орбитальный момент количества движения электрона. *Магнитное квантовое число* m_l ($m_l = -l, -(l - 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, +(l - 1), +l$) характеризует величину проекции орбитального момента количества движения на ось Z . *Магнитное спиновое квантовое число* m_s определяет ориентацию спинового углового момента относительно некоторой оси и принимает значения $+1/2$ и $-1/2$.

Ковалентные связи — химические связи, образованные различными атомами путем обобществления электронной плотности. Ковалентные неполярные связи образованы одинаковыми атомами в двухатомных молекулах и имеют нулевые значения дипольного момента.

Колориметрические системы — системы количественного выражения цвета. Колориметрические системы условно разбивают на три класса: 1) аддитивные ($RGB, sRGB, XYZ$), основанные на сложении цветов; 2) субтрактивные ($CMY, CMYK$), основу которых составляет операция вычитания цветов (субтрактивный синтез); 3) перцепционные (HSB, HLS, Lab, YCC), базирующиеся на восприятии. Трехцветная система — система выражения цвета, основанная на аддитивном смешении трех соответственно выбранных цветов. Система была усовершенствована в 1964 г. и является основой современных стандартов оценки и измерения цвета, например стандартов ISO CIE, ISO/ASTM 51431:2005 и ряда принятых в полиграфии европейских стандартов: IN I6536, DIN 16536 NB, ISO/ANSI T, ISO/ANSI I и др.

Кристаллическая орбиталь — многоцентровая волновая функция, предназначенная для описания траектории электронов и электронной плотности. Кристаллические орбитали представляют собой

электронные волны с максимумами в точках расположения атомов. Эти волны хорошо описываются периодическими комплексными функциями, так называемыми функциями Блоха. Кристаллические орбитали являются аналогами молекулярных орбиталей, т. е. охватывают одновременно несколько центров. Они однозначны, конечны и непрерывны.

Кулоновский интеграл — интеграл, который описывает электромагнитное взаимодействие электронов, расположенных на соседних и смежных атомах в молекуле. Этот интеграл характеризует вклад электростатической энергии в полную электронную энергию, полученную методом Хартри — Фока.

Локальный минимум энергии — это точка снижения потенциала взаимодействующих частиц на многомерной энергетической поверхности. Локальный минимум характеризует неустойчивые конформации молекулы. В отличие от локального минимума, глобальный минимум отражает геометрию равновесной молекулярной структуры. Задача метода оптимизации — найти глобальный минимум. Как правило, задача исследователя — не попасть в локальный минимум в ходе оптимизации молекулы.

Матрица зарядов-порядков связей — матрица, элементами которой являются величины $P_{\mu\nu} = \sum_j c_{j\mu} c_{j\nu}$, где $c_{j\mu}$, $c_{j\nu}$ — коэффициенты в разложении МО ЛКАО для μ -й и ν -й атомных орбиталей в j -й молекулярной орбитали (суммирование ведется по занятым МО). Матрица порядков связей является индексом реакционной способности молекулы и связана с плотностью распределения электронного заряда. С этой характеристикой связаны дипольные моменты и энергии переходов электронов.

Метод Кона — Шема — метод, базирующийся на расчете электронной плотности, через которую выражается энергия молекулы. Теория функционала плотности, предложенная Коэном и Шемом, использует представление, согласно которому молекула является системой ядер, окруженных неоднородным электронным газом, плотность которого сгущается в областях химических связей. В отличие от кристаллов плотность электронного газа в молекуле более неоднородна. Таким образом, метод заменяет волновые функции электронными плотностями. Волновые функции имеют математический смысл, а электронные плотности могут быть изучены в косвенных экспериментах. Сильной стороной метода является учет электронной корреляции через различные подобранные под конкретные системы функционалы плотности, выбор которых задается из экспериментальных соображений. Базисные функции метода, которые используются для расчета электронной плотности, задаются теми

же наборами, что и методы самосогласованного поля, и представляют собой комбинации гауссовых орбиталей. К сожалению, метод функционала плотности не позволяет точно рассчитывать энергии больших молекул с открытыми оболочками.

Метод конфигурационного взаимодействия — метод, который применяется для вычисления энергии электронных корреляций и расчета спектров молекул. В этом методе энергия молекулярных орбиталей рассчитывается через многоэлектронные волновые функции слейторовских детерминантов. Эта функция разлагается в ряд, в котором учитываются возмущения первого, второго и высших порядков, отражающие различные возбужденные состояния молекул. Таким образом, учитывается вклад в основное состояние различных возбужденных состояний. Недостаток метода заключается в больших вычислительных затратах.

Метод функционала плотности — см. метод Кона — Шема.

Метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO) — метод, использующий приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП) при вычислении двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов. применяется для вычисления основных и возбужденных состояний в спектроскопии и моделировании химических реакций, расчете геометрии и теплоты образования молекул. Метод полезен при расчете систем с открытыми оболочками.

Метод модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (MNDO) — метод, который более точно, чем метод *INDO*, рассчитывает энергии отталкивания электронов и их пар, так как проводится расчет всех двухэлектронных интегралов, включающих атомные орбитали одного и того же атома. При этом взаимодействием электронов различных атомов пренебрегают.

Модифицированное промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (MINDO) — метод, обеспечивающий такой подбор параметров, которые обуславливает совпадающие с экспериментом структурно химические и термохимические величины.

Молекула — минимальная состоящая из химически связанных атомов частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Состав молекул передается химическими формулами. В 1814 г. Й. Берцелиусом была предложена запись химического соединения в виде химических формул.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭСП) — параметр, характеризующий распределение электромагнитного поля в молекуле. Источником этого поля являются заряды атомов и электронов. В химии и биофизике МЭСП используется в качестве индекса реакционной способности — указывает места в молекулах, к которым движутся положительные и отрицательные ионы.

Молекулярная динамика — подход, который в отличие от молекулярной механики позволяет учесть влияние среды на формирование структуры молекул. Молекулярная динамика рассматривает среду как термостат с учетом ее тепловой энергии, при этом моделируются движения каждого атома в молекуле. Траектории движения частиц рассчитывают методами молекулярной механики или полуэмпирическими квантово-механическими методами.

Молекулярная механика (ММ) — метод, основанный на классическом представлении молекулы как набора материальных точек, обладающих минимумом потенциальной энергии сил межчастичного взаимодействия. Эти взаимодействия включают механические силы деформации связей, а также валентных и торсионных углов, описываемых законами, подобными закону Гука. Кроме того, рассчитываются энергии нековалентных вандерваальсовых взаимодействий и электростатических энергий взаимодействующих зарядов или систем зарядов (диполей, квадруполей и т. д.). Функции, описывающие эти силы, имеют эмпирический характер и используют данные органической химии и кристаллографии. В отличие от методов квантовой химии, в этом методе электронные оболочки атомов и молекул не учитываются. Метод эффективно применяется для расчетов молекул с большой размерностью, включая молекулы биополимеров и высокомолекулярных соединений.

Молекулярная орбиталь — многоцентровая траектория электрона, описываемая соответствующей волновой функцией. Во многих учебниках молекулярные орбитали некорректно отождествляются с их волновой функцией. В основе описания волновой функции молекулярной орбитали как суммы волновых функций атомов лежит явление интерференция электронных волн. Но молекулярные орбитали — это реальные физические объекты, и они обнаруживаются в спектрах. Математической моделью молекулярных орбиталей является детерминант Слейтера, который отражает обменное взаимодействие электронов.

Мультиплетность состояния (*spin multiplicity*) — параметр, определяющийся числом возможных значений проекций полного спинового момента электронов квантовой системы S , и равный $2S + 1$. В этой системе каждому электрону соответствует спин $\pm(1/2)\hbar$. Атомы и молекулы, в которых отсутствуют неспаренные электроны, имеют мультиплетность 1 (синглетное состояние). Возбужденные атомы и молекулы, а также атомы и молекулы, имеющие неспаренные электроны (системы с открытой оболочкой), обладают высокими мультиплетностями 2, 3, 4, которые отражают так называемые дублетные, триплетные или квартетные состояния. Электронные состояния и переходы в спектрах молекул различаются мультиплетностью M . В молекулах с четным числом электронов при антипараллельной ориентации электронных спинов $|S| = 0$,

а мультиплетность соответствующего электронного состояния равна 1. Состояния с мультиплетностью 1 называют синглетными и обозначают символом S . Возрастание цифрового индекса соответствует повышению энергии состояния. Так, S_0 — это основное, т. е. низшее по энергии, синглетное состояние; S_1 , S_2 — возбужденные синглетные состояния. Если в некотором электронном состоянии молекулы спины двух электронов параллельны, то $|S| = 1$. Мультиплетность таких состояний равна 3, их называют триплетными состояниями и обозначают символами T_1 , T_2 , T_3 . При этом увеличение индекса соответствует повышению энергии. В случае радикалов, радикал-анионов и радикал-катионов рассматривают дублетные D и квартетные Q состояния. Для первых $|S| = 1/2$, $M = 2$; для вторых $|S| = 3/2$, $M = 4$.

Наноматериалы — материалы, состоящие из частиц или структурных элементов с размерами менее 100 нм (согласно новой рекомендации Международного комитета The Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks и Объединенного исследовательского центра (JRC) от 2011 г.).

Нанотехнологии — область науки и техники, которая включает в себя создание устройств, размеры которых от 1 до 100 нм, а также материалов, состоящих из частиц такого размера. В системе СИ $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Этот термин впервые применил в 1974 г. японский физик Норио Танигучи, который объектом нанотехнологии обозначил механизмы размером менее одного микрометра. На самом деле современные нанотехнологии работают объектами намного меньше 1 нм, например с атомами или ядерными спинами (спинтроника).

Неограниченный (по спину) метод Хартри — Фока (НХФ, англ. UHF) — метод самосогласованного решения уравнения Хартри — Фока — Рутана, в котором учитывается спин электрона через так называемые спин-орбитали. Спин орбитали содержат электроны с различным направлением спина. Метод *UHF* эффективен для квантовых расчетов небольших систем с открытыми оболочками, например для расчета свободных радикалов, стабильных свободных радикалов и соответствующих ионов.

Низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО, лат. *lowest unoccupied molecular orbital* — LUMO) — орбиталь, которая характеризует потолок энергетической щели молекулы, области недоступной для электронов, являющейся аналогом запрещенной зоны в твердом теле. Экспериментальным путем точно измерить эту величину невозможно. Приближенная оценка НСМО может быть выражена через сродство к электрону.

Обменный интеграл — интеграл, описывающий вклад в полную энергию системы так называемого обменного электромагнит-

ного взаимодействия, возникающего в квантовых системах. Обменное взаимодействие учитывает снижение энергии системы за счет отталкивания электронов с параллельными спинами, находящихся на разных орбиталях. Не следует забывать, что силы обменного взаимодействия являются разновидностью электромагнитных сил, действующих в микромире.

Ограниченный (по спине) метод Хартри — Фока (ОХФ, лат. *RHF*) — метод самосогласованного решения уравнения Хартри — Фока — Рутана, в котором многоэлектронная волновая функция моделируется так называемым детерминантом Слейтера. Этот детерминант отражает возможность нахождения каждого электрона вблизи каждого атомного ядра молекулы. Детерминант Слейтера включает волновые функции, описывающие атомные орбитали, занятые парами электронов с противоположными спинами. Этот метод наиболее удобен для расчета небольших молекул, но не годится для систем с открытыми оболочками. В настоящее время вытесняется методом функционала плотности.

Одноэлектронное приближение — модель, в которой движение каждого электрона предполагается происходящим в усредненном по энергии поле остальных электронов и ядер.

Оптимизация геометрии молекулы — нахождение термодинамически равновесной, наиболее устойчивой конформации молекулы (которая называется конфигурацией), соответствующей глобальному минимуму потенциальной энергии. В локальном минимуме оптимизация позволяет исследовать различные неустойчивые конформации молекул. С точки зрения математики ищется минимум целевой функции энергии от множества переменных — координат атомов. Критерием оптимизации является величина детерминанта матрицы вторых производных от энергии по координатам (определитель матрицы Гессе, называемый также гессианом). Если гессиан больше нуля, то имеем локальный минимум энергии. Значение гессиана меньше нуля означает ее локальный максимум.

Оптическая плотность среды — логарифм величины, обратной пропусканию: $D = \lg(1/\tau) = -\lg(\tau)$. Таким образом, оптически более плотная среда поглощает сильнее. Для прозрачных тел оптическая плотность близка к нулю.

Орбитали гауссова типа — гауссовские математические функции, которыми аппроксимируется распределение электронов в атоме. Имеют колоколообразный вид и превращаются в нуль при бесконечном расстоянии от ядерного центра. В настоящее время это основные базисные функции, используемые в квантовой химии.

Орбитали слейтеровского типа (ОСТ, или *STO*) — затухающие функции экспоненциального вида, аппроксимирующие асимптотическое поведение электронов вблизи ядра и на значительных расстояниях от него. Неудобна для численного расчета интегралов пе-

рекрывания. В настоящее время в расчетах пользуются гауссовыми функциями.

Орбитон — квазичастица, элементарный квант орбитальной волны в полимерах или в кристаллах. Орбитальная волна — это волна деформации электронных облаков в орбитально ориентированных средах.

Ортогональные волновые функции — такие функции ψ_1 и ψ_2 , для которых интеграл $S_{12} = \int \psi_1^*(r)\psi_2(r)dr$ равен нулю. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о неортогональности реальных волновых функций. Эти явления четко проявляются в электронных спектрах.

Открытые оболочки — молекулы с полуцелым спином или состояния молекул, обладающие целым спином, например молекула кислорода, имеющая два неспаренных электрона с параллельными спинами (триплетное состояние). Все парамагнетики и ферромагнетики — системы с открытыми оболочками. Свободные радикалы, например CH_3 , также имеют открытую оболочку.

Поверхностная плотность потока энергии E_e — величина потока, приходящегося на единицу излучающей или поглощающей излучение площади некоторой поверхности: $E_e = d\Phi_e/dS$. Если поверхность определенной площади освещается потоком, то поверхностная плотность потока энергии будет иметь смысл энергетической освещенности, или облученности, E_e [Вт/м²]. Если поток излучается поверхностью, то поверхностная плотность потока энергии имеет смысл энергетической светимости M_e [Вт/м²].

Полимеры — высокомолекулярные вещества, состоявшие из макромолекул с молекулярными массами от 10^3 до 10^9 ед. В отличие от неупорядоченных высокомолекулярных соединений полимеры включают однотипные повторяющиеся звенья, связанные химическими связями, и обладают трансляционной симметрией. Это дает возможность применять к ним методы квантовой теории твердого тела.

Полуэмпирические методы расчета — группа упрощенных методов квантовой химии. Вместо точного оператора Фока используется приближенный, элементы которого получают из эмпирических данных. Полуэмпирические методы намного быстрее, чем неэмпирические. Они применимы к большим (часто к очень большим, например биологическим) системам и для некоторых классов соединений дают очень точные результаты. В настоящее время в связи с повышением вычислительной мощности ЭВМ полуэмпирические методы вытесняются неэмпирическими методами самосогласованного поля и теорией функционала плотности.

Потенциал ионизации (ПИ) — энергия, которую необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов.

Чем больше ПИ, тем сильнее электрон удерживается атомом или молекулой. Различают вертикальный и адиабатический ПИ. При определении вертикального потенциала не учитываются изменения геометрии молекулы при ионизации, которая предполагается неизменной. Вертикальный ПИ можно приближенно определить по теореме Купманса, но эта теорема не позволяет рассчитать точно вертикальный ПИ атома или молекулы в рамках метода МО. В теореме допускается, что взятое с обратным знаком значение орбитальной энергии равно вертикальному ПИ, соответствующему удалению электрона с орбитали q : $I_q = -\epsilon_q$. При оценке адиабатического потенциала считается, что геометрия молекул изменяется. Адиабатическим ПИ называется разность энергий молекулы и иона, полученного удалением первого электрона при сохранении положений ядер. Числовые значения вертикальных и адиабатических потенциалов различаются между собой. Так, известно, что для молекулы метана вертикальный ПИ больше адиабатического почти на 2 эВ. Данные по вертикальным и адиабатическим ПИ используются в фотоэлектронных спектрах, а также при изучении механизмов ионизации органических соединений в полевой масс-спектрометрии. На практике вертикальный ПИ отличается от экспериментально наблюдаемого ПИ вследствие существования корреляционных и реорганизационных эффектов. Можно представить реальный ПИ формулой, связывающей энергию МО (E), энергию реорганизации (R) и энергию корреляции (C): $\text{ПИ} = E - R + C$. Различные эксперименты дают разные результаты определения ПИ, так, считается, что фотоэлектронная спектроскопия отражает вертикальные ПИ, а спектроскопия электронного удара — адиабатические ПИ.

Поток излучения (лучистый поток) Φ_e — величина энергии, переносимой полем в единицу времени через данную площадку. Поток излучения измеряется в ваттах: $[\Phi_e] = \text{Вт}$, $1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$. Энергия света зависит от спектра источника излучения. Суммарный поток для всего спектра в диапазоне длин волн от λ_1 до λ_2 вычисляется

через интеграл:
$$W = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda.$$

Пренебрежение дифференциальным перекрытием (NDO) — упрощение, применяемое в полуэмпирических квантово-механических расчетах. В этом приближении допускают, что взаимодействием орбиталей различных атомов можно пренебречь. Основанием для этого является затухание атомных волновых функций на больших расстояниях. Приближение позволяет уменьшить число интегралов в уравнениях Хартри — Фока — Рутана.

Приближение Борна — Оппенгеймера — метод, состоящий в разделении движения тяжелых ядер и легких электронов. Ядра намного тяжелее электронов, поэтому в каждый момент времени

их можно считать неподвижными, рассматривая движение электронов в их поле. С этим приближением связан принцип Франка — Кондона, согласно которому электронные переходы в молекулах происходят очень быстро по сравнению с движением ядер. Поэтому при электронных переходах структура не успевает измениться. Это дает возможность оценивать вертикальные ПИ атомов и молекул в методах спектроскопии.

Приближение самосогласованного поля (ССП) — метод, в котором рассматривают движение электронов в поле, создаваемом всеми остальными частицами. Это позволяет выделить системы одноэлектронных уравнений, решение которых получают рассмотрением минимума соответствующего гамильтониана. Первое приближение может быть получено без учета взаимодействия всех электронов, затем решение исходя из функции первого приближения последовательно улучшается с каждой итерацией. Этот процесс называется самосогласованием.

Принцип «спектр — свойства» — принцип, выражающий зависимость свойств молекул и молекулярных систем от интегральных характеристик оптических спектров. Принцип служит практической основой разработки оптических методов исследования физико-химических свойств различных веществ. Важнейшим свойством молекул является полная энергия молекулы, передаваемая гамильтонианом уравнения Рутана — Хартри — Фока (матрица Фока) — F . С этой физической величиной связана волновая функция Ψ . Энергетический дискретный спектр молекул определяется собственными значениями матрицы Фока $F\Psi = E\Psi$. В соответствии с правилами квантовой механики среднее значение любого свойства выражается через оператора свойства f и волновую функцию: $\langle f(x) \rangle = \int f(x) \cdot |\psi(x)|^2 dx$, так как $|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$. Из этого выражения следует, что интегральное изменение волновой функции, зависящей от природы молекул, оказывает влияние на спектроскопические и макроскопические свойства веществ. Иными словами, изменение свойств связано с изменением спектра электронных состояний. Таким образом, должны существовать эффекты, связывающие интегральные спектральные характеристики и различные физические свойства вещества, которые мы определим как эффекты «спектр — свойства». Поэтому определение физических и химических свойств вещества возможно непосредственно по интегральным параметрам их оптических спектров и спектров в других диапазонах электромагнитных волн. Цвет также является системным феноменологическим свойством, так как характеризует воспринимаемое наблюдателем среднее интегральное пропускание, рассеяние или отражение веществом электромагнитного излучения, исходящего от определенного источника. Поэтому следствием существования эффектов «спектр — свойства» являются наблюдаемые эффекты

связи цветовых и физико-химических свойств веществ — эффекты «цвет — свойства».

Светлота — свойство зрительного ощущения, согласно которому объект кажется диффузно отражающим более или менее значительную часть падающего света.

Светлота цвета — отношение воспринимаемых глазом отражен-

ного и падающего потоков:
$$L = \frac{\int_{380}^{780} \Phi_W(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot v(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_W(\lambda) \cdot v(\lambda) d\lambda},$$
 где L — свет-

лота цвета; $\Phi_W(\lambda)$ — мощность монохроматических лучей в лучистом потоке стандартного источника света; $v(\lambda)$ — относительная спектральная чувствительность глаза к излучению с длиной волны λ ; $\rho(\lambda)$ — коэффициент отражения монохроматических лучей поверхностью тела.

Световой поток монохроматического излучения — оптическая величина, определяемая по формуле $F(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot K(\lambda) = 683 \cdot \Phi(\lambda) \cdot v(\lambda)$ где $\Phi(\lambda)$ — мощность монохроматического луча; $K(\lambda)$ — коэффициент, учитывающий соотношение между световым потоком и потоком излучения; $v(\lambda)$ — относительная спектральная чувствительность глаза к излучению с длиной волны λ ; 683 — световой эквивалент мощности. Для сложного излучения световой поток равен $F = 683 \cdot \int_{380}^{780} \Phi(\lambda) \cdot v(\lambda) d\lambda$.

Связь световых и энергетических величин — связь, которая устанавливается через зрительное восприятие. Функция видности $V(\lambda)$ — это относительная спектральная кривая эффективности монохроматического излучения, показывающая, как органы зрения наблюдателя воспринимают излучение различного спектрального состава. $V(\lambda)$ — величина, обратно пропорциональная монохроматическим мощностям, дающим одинаковое зрительное ощущение, причем воздействие потока излучения с длиной волны $\lambda = 555$ нм условно принимается за единицу. Функция видности глаза максимальна в области желто-зеленого цвета (550—570 нм) и спадает до нуля на границах красного и инфракрасного (760 нм), фиолетового и УФ-излучения (380—400 нм). Определить некую световую величину Q (поток, сила света, яркость и т. д.) по спектральной плотности соответствующей ей энергетической величины $Q_{e\lambda}(\lambda)$

можно по общей формуле $Q = 683 \int_{360}^{760} V(\lambda) Q_{e\lambda}(\lambda) d\lambda$, где $V(\lambda)$ — функ-

ция видности глаза; 683 — экспериментально установленный коэффициент (поток излучения мощностью 1 Вт с длиной волны $\lambda = 555$ нм соответствует 683 лм светового потока).

Собственная функция и собственное значение — собственная функция ψ оператора L образуется в результате действия на нее этого оператора. В результате получается та же функция, умноженная на собственное число (C): $L\psi = C\psi$. Рассмотрим линейное преобразование $AX = \lambda X$, где X — собственный вектор, а λ — собственные значения матрицы A . Множество собственных значений A называются спектром матрицы. Запишем уравнение Шрёдингера: $H\psi = E\psi$, здесь H — матрица дифференциальных операторов Гамильтона; ψ — волновая функция. Из уравнения Шрёдингера следует, что это уравнение на собственные значения энергии E , а волновая функция ψ — собственная функция, которая может быть представлена в виде набора собственных векторов.

Собственное число — это скаляр, на который умножается собственный вектор под действием линейного оператора; собственные числа образуют множество чисел, которые соответствуют определенному собственному значению. Собственные числа можно получить, решая характеристическое уравнение для матрицы, корни которого являются собственными числами матрицы.

Собственная функция — такая функция ψ оператора L , что в результате действия на нее этого оператора получается та же функция, умноженная на собственное число (C): $L\psi = C\psi$.

Спектральная плотность потока излучения $\Phi_\lambda(\lambda)$ — функция, показывающая распределение энергии по спектру излучения: $\Phi_\lambda(\lambda) = d\Phi_e/d\lambda$.

Спин-орбиталь — одноэлектронная функция $\chi(x)$, в аргумент которой вводят спиновую переменную s ($x = r | s$). Пренебрегая малым по величине спин-орбитальным взаимодействием, каждую спин-орбиталь $\chi(x)$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\chi(r)$ и спиновой функции $\eta(s)$: $\chi(x) = \chi(r)\eta(s)$.

Спин-орбитальное взаимодействие — электромагнитное взаимодействие между спиновым и орбитальным магнитным моментами электрона. Сила взаимодействия зависит от их взаимной ориентации в атомах, молекулах и кристаллах, а энергия этого взаимодействия четко проявляется в радиоспектрах, например в спектрах ЯМР, когда искажается тонкая структура спектра.

Спиновые корреляции — эффект, который отражают отталкивание электронов с одинаковыми спинами и возникновение квантовых электромагнитных сил дополнительно к силам кулоновского отталкивания этих электронов.

Спинтроника — электроника переноса спина (*spin transport electronics*), электроника, основанная на спине (*spin-based electronics*) или просто спин-электроника (*spin-electronics*). Изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в полупроводниковых структурах, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах, а также квантовые магнитные явления в структурах

нанометрового размера. Наряду с ранее известными магнетиками по мере развития спинтроники появились новые — магнитные полупроводники, вещества, которые одновременно могут быть магнитами, полупроводниками и оптическими средами. Спинтроника является основой квантовых компьютеров. В классическом процессоре на обычных транзисторах-переключателях реализуются состояния 0 или 1, т. е. один бит и бинарная логика. N переключателей закодирует $2N$ бит. Квантовые состояния подчиняются принципу суперпозиции, они более разнообразны и емки. Поэтому состояния квантового компьютера называются кубитами (q -битами), в отличие от битов. В одном кубите можно закодировать 2 бита, в двух — 4, в трех — 8, в N кубитах можно закодировать 2^N бит. В качестве элементов квантового компьютера можно использовать ядра изотопов элементов имеющих спин, например углерод ^{13}C , водород ^1H , фосфор ^{31}P , которые обеспечат реализацию кубитов. Управлять включением необходимых элементов можно, используя радиогенераторы и принцип ядерного магнитного резонанса. Отсюда следуют огромные возможности квантовых процессоров. В настоящее время имеются отдельные лабораторные образцы квантовых компьютеров с процессорами в несколько десятков кубитов.

Сродство к электрону (СЭ) — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому или молекуле. Из теоремы Купманса следует, что адиабатическое СЭ соответствует энергией низшей свободной молекулярной орбитали с обратным знаком. При расчете вертикальных СЭ не учитывается энергия реорганизации и электронной корреляции. Эксперимент дает различные СЭ в зависимости от метода.

Твердое тело — тело, обладающее аморфной или кристаллической структурой. Для кристаллической структуры характерна трансляционная симметрия частиц, которому соответствует периодическое расположение одинаковых групп частиц, так называемый дальний порядок. Аморфное состояние твердого тела характеризуется неупорядоченным расположением частиц, так называемым ближним порядком. Поэтому аморфное тело рассматривают как переохлажденную жидкость с очень большой вязкостью. С точки зрения теории симметрии к твердым телам можно отнести пленки на твердой поверхности, а также полимеры и наночастицы.

Теорема Бриллюэна — утверждение, характеризующее ортогональность функции возбужденного и основного состояния, когда матричные элементы электронного гамильтониана между основной Ψ_0 и однократно-возбужденной Ψ_1 конфигурациями равны нулю. Теорема Бриллюэна пренебрегает взаимодействием основного и возбужденного состояний, что позволяет уменьшить количество расчетов в методе самосогласованного поля для кристаллов.

Теорема вириала — утверждение, устанавливающее соотношение между потенциальной и кинетической энергией системы. Согласно этой теореме потенциальная энергия равна удвоенной кинетической энергии частиц. Теорема вириала выполняется как в микромире, так и в небесной механике при условии движения частиц в центрально симметричном поле. Справедлива как для полной системы, находящейся в равновесии, так и для частей, из которых она образуется (для молекул и атомов).

Теорема Купманса — утверждение, рассматривающее ПИ как энергию ВЗМО, взятую с обратным знаком. Теорема Купманса приближенная, так как не учитывает энергию реорганизации структуры молекул, а также корреляционное взаимодействия электронов.

Теория возмущений Мёллера — Плессета — теория возмущений, применяемая для учета корреляций в движении электронов. В теории учитываются поправки к невозмущенным волновым функциям и уровням энергии, получаемым при расчетах по методу Хартри — Фока.

Теория функционала плотности (ТФП, англ. *DFT*) — теория, по которой все физические свойства системы могут быть получены из данных по электронной плотности. В основе *DFT* лежат метод Томаса — Ферми и теорема Хоенберга — Кона, согласно которой электронное состояние системы определяет ее электронную плотность. Поэтому задача нахождения многочастичной волновой функции заменяется на задачу описывания поведения одной частицы в усредненном поле, определяемом неоднородной электронной плотностью.

Томаса — Ферми метод — метод, применяющийся для расчета многоэлектронных атомов и твердых тел. Рассмотрено движение системы электронов при условии выполнения принципа Паули. Система электронов рассматривается как квазиклассический газ с электронной плотностью ρ , зависящей от электростатического потенциала ϕ . Распределение потенциала находится решением уравнения Пуассона $\Delta\phi = 4\pi\rho$. Преимуществом метода Томаса — Ферми является его простота.

Туннельный эффект — квантово-механическое явление прохождения частиц через потенциальный барьер. Возможность туннельного прохождения барьера следует из волновой природы электрона и принципа неопределенности, согласно которому нельзя одновременно измерить импульс и координату электрона. Вероятность туннельного прохождения тем меньше, чем выше относительная высота барьера и больше масса частицы. Туннельным эффектом объясняются такие явления, как электронная эмиссия, β -распад радиоактивных ядер и протекание химических реакций к температуре, близкой к абсолютному нулю.

Углеродные нанотрубки — нитеобразные углеродные наноструктуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких метров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых структур. Отличаются уникальными механическими и физическими свойствами.

Уровень Ферми — высшая орбиталь в твердом теле, заполненная электронами. В молекулах этот уровень соответствует ВЗМО.

Флуктуон — квазичастица, существующая в расплавах и неупорядоченных сплавах, растворах и аморфных телах. В неупорядоченных многокомпонентных средах вокруг электрона возникают флуктуации концентраций одной из компонент, которая создает для электрона потенциальную яму и, захватив его, может сделать флуктуацию устойчивой. Такие состояния — долгоживущие.

Фуллерены — каркасная форма углерода в виде замкнутых оболочек из бензольных колец или пятиугольников. В 1985 г. фуллерен был получен Робертом Керлу, Гарольдом Крото и Ричардом Сمولли (Нобелевская премия по химии за 1996 г.). Существует множество фуллеренов от C_{20} до C_{580} и выше. В молекуле фуллерена C_{60} диаметр атомного остова составляет 0,7 нм; во внутреннюю полость диаметром 0,44 нм могут поместиться некоторые атомы, например азота, металлов (La, Gd, Be, Ca и др.), инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe). В кристаллической решетке между сферическими молекулами фуллеренов также имеются пустоты, которые могут заполняться атомами химических элементов. Эти «соединения включения» называют фуллеридами.

Функция Блоха — функция, играющая в кристалле роль базисной, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана с трансляционно-симметричной потенциальной энергией. Функции Блоха имеет вид $u_k(r) = N \exp(ikr) \phi_k(r)$, где $\phi_k(r)$ — периодическая функция в кристаллической решетке, а N — нормировочный множитель.

Хартри — атомная единица энергии. 1 хартри = 2625,5 кДж/моль = 627,5 ккал/моль = 27,211 эВ = 219 474,6 см⁻¹.

Химическая точность — точность в определении значений энергетических характеристик атомов, молекул, молекулярных ансамблей и кристаллов по результатам квантово-химических расчетов, не более ± 10 кДж/моль.

Химический элемент — вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 118 элементов: 89 из них найдены на Земле, остальные созданы в лабораториях.

Цвет — оптическое свойство, вызывающее зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или

испускаемого излучения. Ощущение цвета возникает в зрительной системе человека при воздействии на него потока света с длиной волны 400—760 нм. Цвет определяется соотношением отражающей и поглощающей, рассеивающей или пропускающей способности оптических сред, химической природы окрашенных веществ или пигментов, которые создают цвет, а также свойствами источников излучения и цветовым зрением человека. Различают хроматические и ахроматические цвета (черный, белый и результат их смешения — группа серых цветов). Хроматические цвета делятся на две группы — спектральные и неспектральные. Спектральные цвета — это все цвета, которые есть в солнечном излучении, от оранжево-красных до сине-фиолетовых тонов. Неспектральные цвета — цвета, отсутствующие в спектре излучения Солнца, например коричневый и пурпурный. Смешение хроматических цветов с ахроматическими дают новые осветленные цвета (при смешении с белым) или затемненные цвета (при смешении с черным). Например, хроматический красный и ахроматический белый образуют обширную группу розовых цветов. Цвет, который получается при смешении хроматических и ахроматических цветов, называется сложным. Согласно определению, для того чтобы точно измерять цвет, нужно знать: 1) спектральную плотность источника света и его оптические в видимой области спектра характеристики; 2) спектральные характеристики исследуемой оптической среды; 3) характеристики, отражающие функцию спектральной чувствительности зрительного аппарата стандартного наблюдателя. Чувствительность зрительного аппарата означает его реакцию на тот или иной цвет в видимом диапазоне от 400 до 760 нм.

Цветовая система CIE XYZ — колориметрическая система, в 1931 г. принятая в качестве стандарта измерения цвета. В системе XYZ отсутствуют недостатки системы RGB. Были введены условные цветовые координаты X, Y, Z. В отличие от кривых цветности координат системы RGB все цветовые координаты положительны, поэтому упрощаются расчеты цвета. Характеристики цветового зрения стандартного колориметрического наблюдателя представлены в условных координатах $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. Стандартным колориметрическим наблюдателем CIE является такой наблюдатель, для которого функция сложения цветов совпадает со значением удельных координат цвета, принятых в этой системе. Функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя системы XYZ были получены на основе измерений цветового восприятия человеческого глаза с полем зрения 2° и предназначены для интерпретации спектрофотометрических данных и перевода их в координаты цвета и цветности (в отличие от функций системы RGB они всегда положительны). В 1964 г. эти функции были несколько скоррек-

тированы. Колориметрический наблюдатель стандарта CIE 1964 г. $\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$ предназначен для уравнивания цветовых полей наблюдения с угловыми размерами более 4°. Вместо треугольника Максвелла в системе XYZ используют преобразованный цветовой треугольник более удобной формы для представления цвета. В основе цветового графика (цветового локуса) лежит двумерное (плоское) треугольное пространство координат цветности x и y . Расчет координат цветности проводится следующим образом:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z}; x+y+z=1,$$

где x, y, z — координаты цветности; X, Y, Z — координаты цвета:

$$X = q \int_{380}^{780} E(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, Y = q \int_{380}^{780} E(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda,$$

$$Z = q \int_{380}^{780} E(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda,$$

где $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ — функции сложения стандартного наблюдателя системы XYZ; $\rho(\lambda)$ — апертурный коэффициент отражения света с длиной волны λ от окрашенного объекта; $E(\lambda)$ — однородные лучистые потоки с длиной волны λ в спектре стандартного источника излучения в видимой области (спектр источника излучения); q — нормирующие коэффициенты для удобного преобразования координат цвета, $q = \frac{100}{\int_{380}^{780} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$.

Цветовая трехцветная система CIE RGB — колориметрическая система измерения цвета, которая описывает излучаемые цвета и является основной для компьютерных цветовых систем. Базовыми являются три излучения — красный, зеленый, синий (от англ., нем. *red, rot* — красный, *green, grün* — зеленый, *blue, blau* — синий, голубой). В модели RGB все цвета выражаются как результат аддитивного смешения красного, зеленого и синего цветов в различных пропорциях: $F = a_1R + a_2G + a_3B$. Цветовая система RGB (1931) использует треугольник Максвелла (равносторонний треугольник, на вершинах которого лежат цветовые потоки, соответствующие основным цветам). В персональных ЭВМ для передачи цвета используется один октет из 8 бит (R, G, B), значения которого обозначаются целыми числами от 0 до 255 включительно. Все популярные дизайнерские пакеты построены на этой основе воспроизводства цвета, в частности Adobe Photoshop, CorelDraw и т. д. Например, черному цвету соответствует комбинация цифр (0, 0, 0), белому — (255, 255, 255), ярко-оранжевому — (242, 105, 53), насыщенному

желтому — (222, 211, 33). В языке системы Интернет используется шестнадцатеричная система, в которой каждая координата цвета представлена в виде двух шестнадцатеричных цифр.

Цветовой тон — длина волны такого монохроматического излучения, смешение которого в определенной пропорции с белым обеспечивает получение цвета, тождественного в визуальном отношении данному. Монохроматических излучений, имеющих пурпурный цвет, в спектре Солнца не существует. По этой причине цветовой тон пурпурных цветов выражается длиной волны дополнительных к ним цветов. Дополнительными называются такие пары цветов, оптическое смешение которых в определенной пропорции приводит к получению ахроматических цветов. При записи цветового тона пурпурных цветов при числовом значении ставится дополнительно штрих (например, $\lambda = 500'$ нм).

Чистота (насыщенность) цвета — колориметрическая величина, показывающая степень выражения цветового тона в данном цвете. Чистота цвета P в процентах равна отношению яркости монохроматического излучения (B_λ) к сумме яркости монохроматического излучения и пучка белого света (B_B): $P = \frac{B_\lambda}{B_\lambda + B_B} \cdot 100$. Наи-

большей чистотой (100 %) обладают монохроматические цвета; ахроматические цвета имеют чистоту, равную нулю.

Электронная феноменологическая спектроскопия (ЭФС) — метод, который решает обратную задачу спектроскопии — определение физических свойств по широкополосным интегральным характеристикам сигнала, соответствующих различным электронным состояниям квантовой системы. При этом не выделяются отдельные характеристические полосы и частоты спектра. Установлено, что физические и химические свойства вещества определяются интегральными характеристиками электронного спектра (принцип «спектр — свойства»). ЭФС разработана в конце 1980-х гг. М. Ю. Долматовым и сотрудниками.

Электроотрицательность — способность атома присоединять электрон. Вычисляется как полусумма ПИ и СЭ.

Электропроводящие полимеры — макромолекулы, которые характеризуются повторением элементарного звена и имеют проводимость. К электропроводящим полимерам относятся полимеры с собственной проводимостью (карбин, графит, графен), полимеры с примесной проводимостью (полианилин, полиацетилен) и наполненные металлами диэлектрики.

Энионы — частицы, в обычном состоянии существующие в двумерных молекулярных системах типа графена. Энионы, как из-

вестно, подчиняются непрерывному распределению между статистиками Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна: $|\psi_1\psi_2\rangle = e^{i\theta}|\psi_2\psi_1\rangle$, где θ — вещественное число, при $\theta = k\pi$ получаем статистику Ферми — Дирака, а при $\theta = 2\pi$ — статистику Бозе — Эйнштейна. При $\pi < \theta < 2\pi$ получается состояние эниона со спином $\theta = 2\pi s$.

Приложение

Таблица П.1

Экспериментальные и расчетные потенциалы ионизации, эВ

Соединение	МПДП	Эксперимент	Отнесение*	Соединение	МПДП	Эксперимент	Отнесение*
Метан	13,9 30,6	14,0 22,9	1t ₂ 1a ₁	Аммиак	32,9	27,0	1a ₁
Этан	12,7 13,3 15,1 24,8	12,1 15,0 20,4	1e _g 2a _{1g} 1e _u 1a _{2u}	Цианистый водород	13,4 14,3 21,6	13,6 14,0 20,0	1π 3σ 2σ
Этилен	10,2 12,6 14,6 15,8	10,5 12,8 14,7 15,9	1b _{1u} 1b _{1g} 2a _g 1b _{2u}	Азот	14,9 16,2 21,1	15,6 17,0 18,8	2σ _g 1π _u 1σ _u
Ацетилен	11,0 15,9 21,0	11,4 16,4 18,7	1π _u 2σ _g 1σ _u	Вода	12,2 14,5 19,1 40,0	12,6 14,7 18,5 32,2	1b ₁ 2a ₁ 1b ₂ 1a ₁
Бензол	9,4 12,5 12,6 14,4 15,2 16,8 17,5	9,2 11,5 12,3 13,8 14,7 15,4 16,9	1e _{1g} 2e _{2g} 1a _{2g} 2e _{1u} 1b _{2u} 1b _{1u} 2a _{1u}	Диоксид углерода	12,8 17,7 17,8 21,2	13,8 17,6 18,1 19,4	1π _g 1π _u 2σ _u 2σ _g
Аммиак	11,2 16,7	10,9 16,0	2a ₁ 1e	Формальдегид	11,0 14,2 16,3 16,9	10,9 14,4 16,0 16,8	2b ₂ 1b ₁ 2a ₁ 1b ₂

Из книги: Бурштейн К. Я., Шорыгин П. П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М. : Наука, 1989.

Таблица П.2

Экспериментальные теплоты образования и ошибки при вычислении этих величин
квантовохимическими методами (кДж/моль)

Молекула	Экспериментальная величина H_A	Ошибка при вычислении методом		
		3-21ГФ	6-31ГФ*	МПДП
Метан	-75	-4	2	25
Этан	-85	1	8	2
Пропан	-104	2	8	0
Этилен	-52	-7	-10	12
Пропилен	21	8	-10	0
<i>цис</i> -Бутен-2	-8	—	15	-9
<i>транс</i> -Бутен-2	-13	-13	13	-9
$H_2C=CMe_2$	-18	-16	12	9
$H_2C=C=CH_2$	192	-11	-29	-8
$H_2C=CH-CH=CH_2$	109	-20	52	12
C_2H_2	228	-7	-33	12
$CH_3C\equiv CH$	186	2	-25	-15
$CH_3C\equiv CCH_3$	146	2	20	-44
$HC\equiv C-C\equiv CH$	475	6	45	-46
Циклопропан	53	-35	-10	-6
Циклопропен	278	-77	-44	8
Циклобутен	158	-47	-34	-26
Бензол	83	-11	45	6
H_2O	-243	-20	-11	-14
H_2O_2	-136	77	13	-24
CO	-111	39	56	85
CO ₂	-395	31	64	79
CH ₃ OH	-202	22	-21	-39
C ₂ H ₅ OH	-236	23	-20	-29
CH ₂ O	-109	15	33	-29
HCOOH	-381	47	-54	-8
CH ₃ CHO	-167	15	83	-11
CH ₃ COCH ₃	-218	17	-32	10

Окончание табл. П.2

Молекула	Экспериментальная величина H_A	Ошибка при вычислении методом		
		3-21ГФ	6-31ГФ*	МПДП
CH_3OCH_3	-185	48	-44	-30
NH_3	-46	-4	-17	20
N_2H_4	96	32	-8	-36
цис- $\text{HN}=\text{NH}$	214	-33	-16	-72
HN_3	295	-72	44	11
CH_3NH_2	-23	14	0	-8
CH_3NHCH_3	-18	22	8	-9
HCN	136	37	5	11
CH_3CN	88	58	14	-8
CH_3NC	150	34	—	102
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	310	94	6	-33
HNO_2	-79	-15	—	-92
N_2O	80	-64	-16	47
Средняя ошибка		29	25	26

* Из книги: Буриштейн К. Я., Шорыгин П. П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М. : Наука, 1989.

таблица П.3

Шкала электромагнитных волн

Длина	Название	Частота
Более 100 км	Низкочастотные электрические колебания	0—3 кГц
100 км — 1 мм	Радиоволны	3 кГц — 3 ТГц
100—10 км	Мириаметровые (очень низкие частоты)	3—30 кГц
10—1 км	Километровые (низкие частоты)	30—300 кГц
1 км — 100 м	Гектометровые (средние частоты)	300 кГц — 3 МГц
100—10 м	Декаметровые (высокие частоты)	3—30 МГц
10—1 м	Метровые (очень высокие частоты)	30—300 МГц
1 м — 10 см	Дециметровые (ультравысокие)	300 МГц — 3 ГГц
10—1 см	Сантиметровые (сверхвысокие)	3—30 ГГц

Окончание табл. П.3

Длина	Название	Частота
1 см — 1 мм	Миллиметровые (крайне высокие)	30—300 ГГц
1—0,1 мм	Децимиллиметровые (гипервысокие)	300 ГГц — 3 ТГц
2 мм — 760 нм	Инфракрасное излучение	150 ГГц — 400 ТГц
760 — 380 нм	Видимое излучение (оптический спектр)	400 — 800 ТГц
380 — 3 нм	Ультрафиолетовое излучение	800 ТГц — 100 ПГц
10 нм — 1 пм	Рентгеновское излучение	30 ПГц — 300 ЭГц
≤ 10 пм	Гамма-излучение	≥ 30 ЭГц

Таблица П.4

Электронные спектры поглощения многокомпонентных органических диэлектриков

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4		Вариант № 5	
Битум (№116)		Гудрон (№23)		Полициклические смолистые вещества, образец 1 (№ 38)		Полициклические смолистые вещества, образец 2 (№ 34)		Полициклические смолистые вещества, образец 3 (№ 8)	
λ, нм	k(λ)	λ, нм	k(λ)	λ, нм	k(λ)	λ, нм	k(λ)	λ, нм	k(λ)
285,714	0	280	17,268	280	15,692	280	4,389	280	17,643
294,118	22,4	290	21,394	290	13,838	290	4,945	300	19,093
303,03	19,42	300	19,560	300	14,813	300	5,944	320	15,305
312,5	16,63	310	17,115	310	16,033	310	6,391	340	12,079
322,581	14,26	320	14,624	320	12,738	320	5,818	360	8,993
333,333	10,2	330	12,989	330	14,700	330	5,433	370	7,964
344,828	8,96	340	11,354	340	16,125	340	4,740	380	7,014
357,143	7,21	350	9,780	350	14,392	350	4,205	390	6,281
370,37	5,09	360	7,014	360	10,667	360	3,564	400	5,876
384,615	4,13	370	6,388	370	9,104	370	2,947	410	6,468
400	3,5	380	5,883	380	7,525	380	2,815	420	4,800
416,667	2,92	390	5,333	390	5,733	390	2,545	430	3,819
434,667	2,18	400	4,875	400	4,646	400	2,264	440	3,257
454,545	1,8	410	4,814	410	3,825	410	2,040	450	2,868
476,19	1,63	420	3,927	420	3,233	420	1,835	460	2,556
500	1,33	430	3,285	430	2,750	430	1,638	470	2,260

Продолжение табл. П.4

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4		Вариант № 5	
Битум (№116)		Гудрон (№23)		Полициклические смолистые вещества, образец 1 (№ 38)		Полициклические смолистые вещества, образец 2 (№ 34)		Полициклические смолистые вещества, образец 3 (№ 8)	
526,316	0,97	440	2,903	440	2,396	440	1,473	480	2,011
555,556	0,74	450	2,552	450	2,063	450	1,327	490	1,792
588,235	0,62	460	2,277	460	1,850	460	1,205	500	1,637
625	0,47	470	2,078	470	1,575	470	1,200	510	1,465
666,667	0,35	480	1,803	480	1,392	480	0,985	520	1,340
714,286	0,25	490	1,635	490	1,221	490	0,889	530	1,200
769,231	0,18	500	1,482	500	1,096	500	0,818	540	1,138
		510	1,268	510	0,979	510	0,747	550	0,998
		520	1,192	520	0,863	520	0,662	560	0,935
		530	1,161	530	0,779	530	0,587	570	0,888
		540	1,100	540	0,713	540	0,555	580	0,826
		550	0,856	550	0,675	550	0,516	590	0,717
		560	0,810	560	0,583	560	0,475	600	0,639
		570	0,749	570	0,508	570	0,471	610	0,639
		580	0,764	580	0,492	580	0,393	620	0,592
		590	0,703	590	0,446	590	0,367	630	0,530
		600	0,565	600	0,408	600	0,333	640	0,436
		610	0,535	610	0,383	610	0,311	650	0,405
		620	0,489	620	0,333	620	0,284	660	0,374
		630	0,458	630	0,317	630	0,255	670	0,343
		640	0,458	640	0,300	640	0,235	680	0,312
		650	0,367	650	0,250	650	0,211	690	0,296
		660	0,351	660	0,229	660	0,196	700	0,265
		670	0,336	670	0,208	670	0,176	710	0,218
		680	0,290	680	0,192	680	0,162	720	0,218
		690	0,336	690	0,183	690	0,144	730	0,203
		700	0,290	700	0,146	700	0,142	740	0,187
		710	0,244	710	0,142	710	0,127	750	0,171
		720	0,275	720	0,129	720	0,116	760	0,187
		730	0,244	730	0,125	730	0,105	770	0,140

Окончание табл. П.4

Вариант № 1	Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4		Вариант № 5	
Битум (№116)	Гудрон (№23)		Полициклические смолистые вещества, образец 1 (№ 38)		Полициклические смолистые вещества, образец 2 (№ 34)		Полициклические смолистые вещества, образец 3 (№ 8)	
	740	0,199	740	0,108	740	0,102	780	0,140
	750	0,199	750	0,096	750	0,095		
	760	0,183	760	0,092	760	0,089		
	770	0,183	770	0,083	770	0,082		
	780	0,183	780	0,063	780	0,071		

Таблица П.5

Произведения спектральной плотности источника А на функцию сложения стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ

λ	$E_A(\lambda)x(\lambda)$	$E_A(\lambda)y(\lambda)$	$E_A(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_A(\lambda)x(\lambda)$	$E_A(\lambda)y(\lambda)$	$E_A(\lambda)z(\lambda)$
380	0,0010	0,0000	0,0048	590	11,5841	8,5430	0,0130
390	0,0046	0,0001	0,0219	600	12,7103	7,5460	0,0096
400	0,0193	0,0005	0,0916	610	12,6768	6,3599	0,0044
410	0,0688	0,0019	0,3281	620	11,3577	5,0649	0,0020
420	0,2666	0,0080	1,2811	630	8,9999	3,7122	0,0000
430	0,6479	0,0265	3,1626	640	6,5487	2,5587	0,0000
440	0,9263	0,0609	4,6469	650	4,3447	1,6389	0,0000
450	1,0320	0,1167	5,4391	660	2,6234	0,9706	0,0000
460	1,0207	0,2098	5,8584	670	1,4539	0,5327	0,0000
470	0,7817	0,3624	5,1445	680	0,7966	0,2896	0,0000
480	0,4242	0,6198	3,6207	690	0,4065	0,1467	0,0000
490	0,1604	1,0398	2,3266	700	0,2067	0,0744	0,0000
500	0,0269	1,7956	1,5132	710	0,1108	0,0398	0,0000
510	0,0572	3,0849	0,9674	720	0,0556	0,0195	0,0000
520	0,4247	4,7614	0,5271	730	0,0280	0,0100	0,0000
530	1,2116	6,3230	0,3084	740	0,0144	0,0062	0,0000
540	2,3142	7,5985	0,1625	750	0,0063	0,0021	0,0000
550	3,7329	8,5707	0,0749	760	0,0032	0,0011	0,0000
560	5,5086	9,2201	0,0357	770	0,0011	0,0000	0,0000
570	7,5710	9,4574	0,0209	780	0,0000	0,0000	0,0000
580	9,7157	9,2257	0,0170				

Таблица П.6

**Произведения спектральной плотности источника В на функцию сложения
стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ**

λ	$E_B(\lambda)x(\lambda)$	$E_B(\lambda)y(\lambda)$	$E_B(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_B(\lambda)x(\lambda)$	$E_B(\lambda)y(\lambda)$	$E_B(\lambda)z(\lambda)$
380	0,0025	0,0000	0,0164	590	9,7329	7,1777	0,0109
390	0,0123	0,0003	0,0870	600	9,9523	5,9086	0,0075
400	0,0558	0,0014	0,2650	610	9,4425	4,7373	0,0033
410	0,2091	0,0057	0,9970	620	8,1290	3,6251	0,0014
420	0,8274	0,0248	3,9750	630	6,2135	2,5629	0,0000
430	1,9793	0,0810	9,6617	640	4,3678	1,7066	0,0000
440	2,6889	0,1768	13,4883	650	2,8202	1,0638	0,0000
450	2,7460	0,3105	14,4729	660	1,6515	0,6110	0,0000
460	2,4571	0,5050	14,1020	670	0,8796	0,3223	0,0000
470	1,7297	0,8018	11,3825	680	0,4602	0,1673	0,0000
480	0,8629	1,2609	7,3655	690	0,2218	0,0801	0,0000
490	0,2960	1,9190	4,2939	700	0,1065	0,0384	0,0000
500	0,0437	2,9133	2,4552	710	0,0538	0,0193	0,0000
510	0,0810	4,3669	1,3694	720	0,0253	0,0089	0,0000
520	0,5405	6,0602	0,6709	730	0,0120	0,0043	0,0000
530	1,4555	7,5959	0,3705	740	0,0058	0,0025	0,0000
540	2,6899	8,8322	0,1889	750	0,0024	0,0008	0,0000
550	4,1838	9,6060	0,0840	760	0,0012	0,0004	0,0000
560	5,8385	9,7722	0,0378	770	0,0004	0,0000	0,0000
570	7,4723	9,3341	0,0206	780	0,0000	0,0000	0,0000
580	8,8406	8,3947	0,0154				

Таблица П.7

**Произведения спектральной плотности источника С на функцию сложения
стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ**

λ	$E_C(\lambda)x(\lambda)$	$E_C(\lambda)y(\lambda)$	$E_C(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_C(\lambda)x(\lambda)$	$E_C(\lambda)y(\lambda)$	$E_C(\lambda)z(\lambda)$
380	0,0036	0,0000	0,0164	590	8,9878	6,6283	0,0101
390	0,0183	0,0004	0,0870	600	8,9536	5,3157	0,0067
400	0,0841	0,0021	0,3992	610	8,3297	4,1788	0,0029
410	0,3180	0,0087	1,5159	620	7,0604	3,1485	0,0012
420	1,2623	0,0378	6,0646	630	5,3212	2,1948	0,0000
430	2,9913	0,1225	14,6019	640	3,6882	1,4411	0,0000

Окончание табл. П.7

λ	$E_C(\lambda)x(\lambda)$	$E_C(\lambda)y(\lambda)$	$E_C(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_C(\lambda)x(\lambda)$	$E_C(\lambda)y(\lambda)$	$E_C(\lambda)z(\lambda)$
440	3,9741	0,2613	19,9357	650	2,3531	0,8876	0,0000
450	3,9191	0,4432	20,6551	660	1,3589	0,5028	0,0000
460	3,3668	0,6920	19,3235	670	0,7113	0,2606	0,0000
470	2,2878	1,0605	15,0550	680	0,3657	0,1329	0,0000
480	1,1038	1,6129	9,4220	690	0,1721	0,0621	0,0000
490	0,3639	2,3591	5,2789	700	0,0806	0,0290	0,0000
500	0,0511	3,4077	2,8717	710	0,0398	0,0143	0,0000
510	0,0898	4,8412	1,5181	720	0,0183	0,0064	0,0000
520	0,5752	6,4491	0,7140	730	0,0085	0,0030	0,0000
530	1,5206	7,9357	0,3871	740	0,0040	0,0017	0,0000
540	2,7858	9,1470	0,1956	750	0,0017	0,0006	0,0000
550	4,2833	9,8343	0,0860	760	0,0008	0,0003	0,0000
560	5,8782	9,8387	0,0381	770	0,0003	0,0000	0,0000
570	7,3230	9,1476	0,0202	780	0,0000	0,0000	0,0000
580	8,4141	7,9897	0,0147				

Таблица П.8

**Произведения спектральной плотности источника D на функцию сложения
стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ**

λ	$E_D(\lambda)x(\lambda)$	$E_D(\lambda)y(\lambda)$	$E_D(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_D(\lambda)x(\lambda)$	$E_D(\lambda)y(\lambda)$	$E_D(\lambda)z(\lambda)$
380	0,0036	0,0000	0,0164	590	8,9878	6,6283	0,0101
390	0,0183	0,0004	0,0870	600	8,9536	5,3157	0,0067
400	0,0841	0,0021	0,3992	610	8,3297	4,1788	0,0029
410	0,3180	0,0087	1,5159	620	7,0604	3,1485	0,0012
420	1,2623	0,0378	6,0646	630	5,3212	2,1948	0,0000
430	2,9913	0,1225	14,6019	640	3,6882	1,4411	0,0000
440	3,9741	0,2613	19,9357	650	2,3531	0,8876	0,0000
450	3,9191	0,4432	20,6551	660	1,3589	0,5028	0,0000
460	3,3668	0,6920	19,3235	670	0,7113	0,2606	0,0000
470	2,2878	1,0605	15,0550	680	0,3657	0,1329	0,0000
480	1,1038	1,6129	9,4220	690	0,1721	0,0621	0,0000
490	0,3639	2,3591	5,2789	700	0,0806	0,0290	0,0000
500	0,0511	3,4077	2,8717	710	0,0398	0,0143	0,0000
510	0,0898	4,8412	1,5181	720	0,0183	0,0064	0,0000
520	0,5752	6,4491	0,7140	730	0,0085	0,0030	0,0000

Окончание табл. П.8

λ	$E_D(\lambda)x(\lambda)$	$E_D(\lambda)y(\lambda)$	$E_D(\lambda)z(\lambda)$	λ	$E_D(\lambda)x(\lambda)$	$E_D(\lambda)y(\lambda)$	$E_D(\lambda)z(\lambda)$
530	1,5206	7,9357	0,3871	740	0,0040	0,0017	0,0000
540	2,7858	9,1470	0,1956	750	0,0017	0,0006	0,0000
550	4,2833	9,8343	0,0860	760	0,0008	0,0003	0,0000
560	5,8782	9,8387	0,0381	770	0,0003	0,0000	0,0000
570	7,3230	9,1476	0,0202	780	0,0000	0,0000	0,0000
580	8,4141	7,9897	0,0147				

Таблица П.9

Электронные спектры поглощения полициклических органических полупроводников

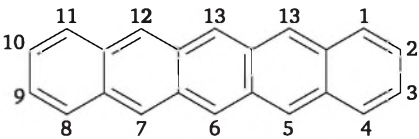
Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4		Вариант № 5	
Пентацен		Бисантен		Нафт[1',7':2,14] пентацен		1,2-7,8-Дибен-зантантрен		1,2-3,4-9,10-Трибензпирен	
λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$
380	2,27	380	22,70	380	113,10	380	5,95	380	50,533
390	1,80	390	25,46	390	28,41	390	11,88	390	159,76
400	2,02	400	29,92	400	2,84	400	26,60	400	50,52
410	1,80	410	28,57	410	2,26	410	42,15	410	5,67
420	2,02	420	28,57	420	2,26	420	37,57	420	1,601
430	2,27	430	35,97	430	2,84	430	133,29	430	1,79
440	1,61	440	11,37	440	5,05	440	84,10	440	1,601
450	1,61	450	9,04	450	4,01	450	53,07	450	1,13
460	2,27	460	6,40	460	5,67	460	334,82	460	2,01
470	3,13	470	5,70	470	11,31	470	133,29	470	0
480	3,21	480	5,08	480	7,14	480	8,41	480	0
490	3,60	490	5,08	490	5,67	490	2,66	490	0
500	7,18	500	5,08	500	28,41	500	0	500	0
510	7,18	510	5,08	510	17,92	510	0	510	0
520	5,70	520	5,70	520	7,14	520	0	520	0
530	9,04	530	6,40	530	8,98	530	0	530	0
540	14,32	540	9,04	540	35,76	540	0	540	0
550	7,18	550	11,37	550	14,24	550	0	550	0
560	6,40	560	10,14	560	2,84	560	0	560	0
570	5,70	570	10,14	570	0	570	0	570	0
580	16,07	580	14,32	580	0	580	0	580	0

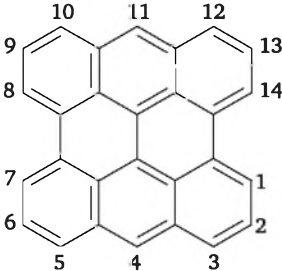
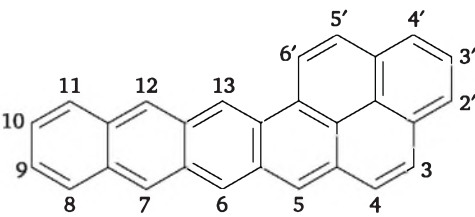
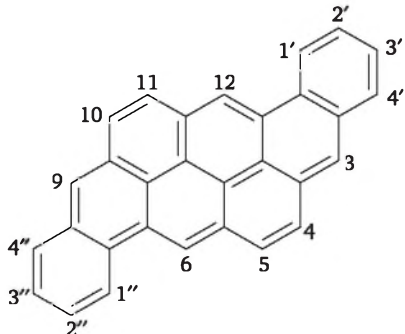
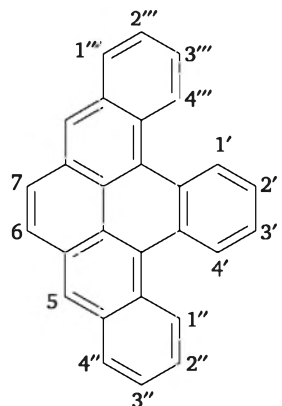
Окончание табл. П.9

Вариант № 1		Вариант № 2		Вариант № 3		Вариант № 4		Вариант № 5	
Пентацен		Бисантен		Нафт[1',7':2,14]пентацен		1,2-7,8-Дибензантантрен		1,2-3,4-9,10-Трибензпирен	
λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$	λ , нм	$k(\lambda)$
590	18,03	590	28,57	590	0	590	0	590	0
600	3,60	600	57,01	600	0	600	0	600	0
610	0,72	610	45,28	610	0	610	0	610	0
620	0,29	620	35,97	620	0	620	0	620	0
630	0	630	45,28	630	0	630	0	630	0
640	0	640	57,01	640	0	640	0	640	0
650	0	650	90,35	650	0	650	0	650	0
660	0	660	143,20	660	0	660	0	660	0
670	0	670	71,77	670	0	670	0	670	0
680	0	680	40,36	680	0	680	0	680	0
690	0	690	22,70	690	0	690	0	690	0
700	0	700	7,18	700	0	700	0	700	0
710	0	710	0	710	0	710	0	710	0
720	0	720	0	720	0	720	0	720	0
730	0	730	0	730	0	730	0	730	0
740	0	740	0	740	0	740	0	740	0
750	0	750	0	750	0	750	0	750	0
760	0	760	0	760	0	760	0	760	0
770	0	770	0	770	0	770	0	770	0
780	0	780	0	780	0	780	0	780	0

Таблица П.10

Структурные формулы молекул органических полупроводников

Вариант	Название соединения	Структурная формула
1	Пентацен	

Вариант	Название соединения	Структурная формула
2	Бисантен	 <p>Chemical structure of Bisanthene, consisting of two anthracene units connected at their 1 and 8 positions. The numbering is as follows: the left anthracene ring has positions 10, 11, 12 at the top and 1, 2, 3 at the bottom; the right anthracene ring has positions 13, 14, 15 at the top and 4, 5, 6 at the bottom.</p>
3	Нафт[1', 7' : 2, 14]пентацен	 <p>Chemical structure of Naphtho[1', 7' : 2, 14]pentaene, a five-ring system. The numbering is as follows: the leftmost ring has positions 11, 12, 13 at the top and 1, 2, 3 at the bottom; the rightmost ring has positions 5', 6', 7' at the top and 4', 5', 6' at the bottom.</p>
4	1,2,7,8-Дибензантантрен	 <p>Chemical structure of 1,2,7,8-Dibenzanthracene, a four-ring system. The numbering is as follows: the leftmost ring has positions 11, 12, 13 at the top and 1, 2, 3 at the bottom; the rightmost ring has positions 1', 2', 3' at the top and 4', 5', 6' at the bottom.</p>
5	1,2-3,4-9,10-Трибензпирен	 <p>Chemical structure of 1,2-3,4-9,10-Tribenzpyrene, a five-ring system. The numbering is as follows: the leftmost ring has positions 11, 12, 13 at the top and 1, 2, 3 at the bottom; the rightmost ring has positions 1', 2', 3' at the top and 4', 5', 6' at the bottom.</p>

Данные для определения ФХС многокомпонентных органических полупроводников и диэлектриков по фотографиям

Номер варианта	Наименование органического полупроводника или диэлектрика	Источник излучения при регистрации фотоизображения	ЦХ для расчета ИСО: X^D или Y^D	Концентрация раствора образца, г/л	Координата цвета раствора, определенная по фотографии в системе sRGB		
					R_{sRGB}	G_{sRGB}	B_{sRGB}
1	Гудрон западно-сибирской нефти	Люминесцентная лампа	X^D	0,0654	140	132	111
2	Полициклические смолистые вещества, образец 1 (№ 38)	Люминесцентная лампа	Y^D	0,55	133	103	33
3	Полициклические смолистые вещества, образец 2 (№ 34)	Дневной солнечный свет	X^D	0,2475	134	113	82
4	Полициклические смолистые вещества, образец 3 (№ 8)	Дневной солнечный свет	Y^D	0,0642	133	124	106
5	Нефтяные асфальтены, образец 1	Дневной солнечный свет	Y^D	0,0340	134	115	85
6	Нефтяные асфальтены, образец 2	Люминесцентная лампа	X^D	0,0250	139	125	98
7	Нефтяные асфальтены, образец 3	Дневной солнечный свет	Y^D	0,0113	138	124	106

**Новинки издательства по дисциплине
«Физико-химия наночастиц»
и смежным дисциплинам**

1. Будилов, В. В. Физические методы нанесения нанопокровов : учебное пособие для вузов / В. В. Будилов, В. С. Мухин, С. Р. Шехтман. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020.

2. Егорова, Е. М. Нанотехнологии: методология исследований действия наночастиц металлов на биологические объекты : учебное пособие для вузов / Е. М. Егорова, А. А. Кубатиев. — Москва : Издательство Юрайт, 2020.

3. Рогов, В. А. Технология конструкционных материалов. Нанотехнологии : учебник для вузов / В. А. Рогов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Доломатов Михаил Юрьевич,
Бахтизин Рауф Загидович,
Доломатова Милана Михайловна**

ФИЗИКО-ХИМИЯ НАНОЧАСТИЦ

Учебное пособие для вузов

Формат 70×100 ¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,11.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru