

ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАН УКРАЇНИ

На правах рукопису

ПЕТРЕНКО Олександр Миколайович

ОБМІННІ ПАРАМЕТРИ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕОРІЇ  
МОЛЕКУЛЯРНИХ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР  
ЗІ СЛАБКОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ ФРАГМЕНТІВ

Спеціальність 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків 1996

621.315.59

АВ 36.762

537.226

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Технологічній академії  
м.Хмельницький

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760854 (U)

Офіційні опоненти

- доктор фізики  
Галушук Микола Захарович

- доктор фізико-математичних  
наук Український Іван Іванович

- доктор фізико-математичних наук,  
професор Благой Юрій Павлович

Провідна організація

- Інститут фізики НАН України, м.Київ

Захист відбудеться "26" 02 1997 р. на засіданні спеціалізованої ради Д02.11.01 у Інституті монокристалів НАН України: за адресою 310072, м.Харків, вул.Леніна, 60.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інститута монокристалів НАН України за адресою: 310072, м.Харків, вул.Леніна, 60.

Автореферат розісланий "24" 02 1997 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

Атрощенко Л.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

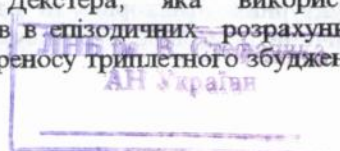
В роботі викладені результати досліджень важливої наукової проблеми в області фізики органічних напівпровідників і діелектриків - проблеми побудови та застосування теорії обмінних параметрів переносу - електронного збудження і електрону в молекулярних періодичних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул - фрагментів.

### Актуальність теми.

Електронна теорія органічних напівпровідників і діелектриків, які являють собою періодичні молекулярні структури зі слабкою взаємодією молекул-фрагментів, охоплюючи питання теоретичного опису властивостей збуджених та іонізованих станів, процесів переносу заряду та електронного збудження по обмінно-резонансному механізму, містить феноменологічні параметри, міжмолекулярні обмінні параметри (інтеграли) переносу - електронного збудження і електрону. Одним з важливих напрямків розвитку електронної теорії даних систем та актуальним науковим завданням є її використання для прогнозування та опису властивостей збуджених та іонізованих станів, вивчення фізики переносу заряду та енергії електронного збудження по обмінно-резонансному механізму на основі достатньо точних квантовомеханічних розрахунків обмінних інтегралів переносу. Це обумовлено потребою створення необхідного теоретичного забезпечення інтенсивних експериментальних досліджень органічних напівпровідників і діелектриків та розробок на їх основі нових функціональних матеріалів для молекулярної та біоелектроніки з унікальними електричними та оптоелектронними властивостями.

До органічних напівпровідників і діелектриків можуть бути віднесені органічні молекулярні кристали, кристали слабких донорно-акцепторних комплексів з переносом заряду, кристали іон-радикальних солей, полімери. Перші три групи органічних твердих тіл (за деякими винятками) являють собою типові молекулярні періодичні структури зі слабкою взаємодією молекул-фрагментів (МПС СВФ). Їх молекули можуть бути також організовані в МПС СВФ у вигляді мономолекулярних шарів та плівок Ленгмюра-Блоджетт. У вигляді МПС СВФ можуть бути промодельовані полімери та біополімери з наявністю періодично розташованих бокових хромофорних груп.

Для більшості зазначених молекулярних періодичних структур зі слабкою взаємодією фрагментів, характерні великі розміри молекул-фрагментів. Квантовомеханічна теорія Декстера, яка використовувалась в 60-х і на початку 70-х років в епізодичних розрахунках міжмолекулярних обмінних інтегралів переносу триплетного збудження



в ароматичних кристалах, що проводились в зв'язку з оцінками Давидівських розщеплень збуджених триплетних рівнів кристалів, не могла бути послідовно реалізована для цих кристалів через обмежені можливості обчислювальної техніки і потрібні неприйнятно великі витрати машинного часу, пов'язані з необхідністю обчислення великої кількості багатоцентрових двоелектронних інтегралів. Аналогічні проблеми мали місце в розрахунках міжмолекулярних обмінних інтегралів переносу електрону.

Наслідком невідповідності можливостей теорії з потребами аналізу та теоретичної інтерпретації експериментальних даних було те, що сама теорія практично не використовувалась для прогнозування властивостей знову розроблюваних систем. Виникла необхідність в побудові орієнтованої на можливості обчислювальної техніки теорії обмінних інтегралів переносу в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів та порівнянні результатів її застосування з новими даними швидко розвиваючоїся фізики органічних напівпровідників і діелектриків.

**Мета роботи** - побудова та застосування теорії обмінних параметрів (інтегралів) переносу електронного збудження та електрону в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів.

Основну увагу при розгляді обмінних інтегралів переносу збудження приділено побудові орієнтованої на можливості обчислювальної техніки теорії обмінних інтегралів переносу електронного збудження; систематизації та первісній теоретичній обробці даних експериментальних спектроскопічних досліджень обмінних інтегралів переносу збудження в кристалах органічних напівпровідників і діелектриків; аналізу експериментальних даних в кристалах органічних напівпровідників і діелектриків на основі квантовомеханічних розрахунків обмінних інтегралів переносу збудження в реальних кристалах та модельних структурах; виявленню впливу структурних факторів та властивостей індивідуальних молекул на величини обмінних інтегралів переносу збудження та фізику переносу енергії електронного збудження по обмінно-резонансному механізму.

При розгляді обмінних інтегралів переносу електрону основну увагу приділено аналізу експериментальних даних в кристалах органічних напівпровідників і діелектриків на основі квантовомеханічних розрахунків обмінних інтегралів переносу електрону в реальних кристалічних та модельних структурах; виявленню впливу структурних факторів та властивостей індивідуальних молекул на величини інтегралів переносу електрона та фізику переносу заряду.

Побудована теорія обмінних параметрів (інтегралів) переносу електронного збудження між великими слабвзаємодіючими молекулами органічних напівпровідників і діелектриків орієнтована на використання порівняно обмежених обчислювальних ресурсів.

Систематизовані дані спектроскопічних досліджень ефективних обмінних інтегралів переносу триплетного збудження (ІПТЗ). Вперше отримані спектроскопічні оцінки чисто електронних ІПТЗ в різних органічних кристалах.

З використанням парного орбітального методу проведені розрахунки ІПТЗ у реальних кристалах та модельних структурах. Проаналізовані основні фактори, впливаючі на результати розрахунків, та проведено порівняння з експериментом. Вперше на прикладі модельних розрахунків ІПТЗ на неемпіричному рівні проведений детальний дослід впливу на результати збільшення дифузності точних молекулярних орбіталей порівняно з дифузністю звичайних МО ЛКАО функцій з Хартрі-Фоківськими АО індивідуальних атомів.

Проведений теоретичний аналіз експериментальних даних з залученням квантовомеханічних значень ІПТЗ, розрахованих методом гіперповерхневого інтегрування у кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул з одновимірною топологією переносу триплетного збудження. Вперше прямими розрахунками ІПТЗ показана значна анізотропія взаємодії з переносом триплетного збудження у даних кристалах. Виявлені прямі спектроскопічні свідчення стиску  $\pi$ -електронних орбіталей індивідуальних молекул при переході від ароматичних молекул до їх галогенозаміщених за рахунок від'ємного індуктивного ефекту атомів галогенів по  $\sigma$ -зв'язкам (гіпотеза В.Л.Єрмолаєва). При відсутності цього ефекту величини експериментальних ІПТЗ в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул були б на порядок більшими.

Методом гіперповерхневого інтегрування проведені розрахунки ІПТЗ на неемпіричному рівні для карбонільних фрагментів молекул у кристалі 4,4'-дихлорбензофенону з двовимірною топологією переносу триплетного електронного збудження. Встановлено, що величина максимального спостережуваного ІПТЗ у нижчому збудженому триплетному стані в основному зумовлена наявністю  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  конфігураційного змішування станів в індивідуальних молекулах.

Проведено порівняння ІПТЗ, розрахованих в моделі суперобміну з ІПТЗ прямого обміну для безпосередньо неконтактуючих молекул у ізоотіпно заміщених домішкових кристалах ароматичних молекул. Встановлено, що для домішкових молекул, розділених хоча б однією молекулою основного кристалу, величина суперобмінного ІПТЗ

суттєво більше ППЗ для прямого обміну.

Проаналізована можливість апроксимаційного підходу для розрахунків ППЗ в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів. Показана ефективність запропонованого апроксимаційного підходу при вивченні орієнтаційної залежності ППЗ для безпосередньо контактуючих молекул в кристалах.

Показана можливість розрахунків інтегралів переносу електрону на основі використання частини програмного забезпечення розрахунків обмінних інтегралів переносу збудження. Проведені розрахунки інтегралів переносу електрону в реальних кристалах і модельних структурах. Проаналізовані основні структурні фактори, які впливають на величину інтеграла переносу електрону, вивчені ефекти згасання хвильових функцій індивідуальних молекул. Одержані неемпіричні оцінки ширини зони провідності для додаткового електрону в поліпептидних білкових структурах. Показана приблизно однакова ефективність електронного транспорту відповідного руху електрона в зоні провідності поліпептидного білкового ланцюжка для її  $\alpha$ -спіральної конформації та  $\beta$ -форми. Вивчені можливості теоретичної інтерпретації спектроскопічних проявлень взаємодій з переносом електрону в органічних молекулярних кристалах шляхом спільного розгляду ППЗ та інтегралів переносу електрону.

### Положення які виносяться на захист.

1. Розрахункові методи орієнтованої на використання порівняно обмежених обчислювальних ресурсів теорії обмінних параметрів (інтегралів) переносу електронного збудження (ОПЗ) в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів.

2. Апроксимаційний підхід для розрахунку ОПЗ в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів.

3. Результати спектроскопічних оцінок чисто електронних ППЗ в органічних кристалах проведених на основі теоретичної обробки експериментальних даних.

4. Результати теоретичного аналізу ППЗ в кристалах ароматичних молекул з притягненням ППЗ, розрахованих з використанням парного орбітального методу.

5. Результати теоретичного аналізу ППЗ в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул, з одновимірною топологією переносу триплетного збудження, а також в кристалі 4,4-дихлорбензофенону з двовимірною топологією переносу триплетного

електронного збудження на основі квантовомеханічних розрахунків ІПТЗ методом гіперповерхневого інтегрування.

6. Результати порівняльного аналізу даних теоретичного розрахунку ІПТЗ прямого обміну і суперобміну в домішкових ізотопічно заміщених кристалах ароматичних молекул.

7. Результати аналізу можливостей теоретичної інтерпретації експериментальних даних в органічних молекулярних кристалах на основі застосування апроксимаційного підходу для розрахунку ІПТЗ.

8. Результати теоретичного аналізу експериментальних даних в органічних кристалах із залученням квантовомеханічних розрахункових значень інтегралів переносу електрону в реальних кристалах та модельних структурах.

**Апробація роботи.** Результати роботи доповідались на Першій Всесоюзній конференції по квантовій хімії твердого тіла (Ленінград, 1982р), Об'єднаному квантовохімічному семінарі Сибірського відділення АН СРСР (Новосибірськ, 1984р), Дев'ятій Всесоюзній нараді по квантовій хімії (Іваново, 1985р), Дванадцятій конференції ІЮПАК по фізичній органічній хімії (Падуя, Італія, 1994р), Двадцять Сьомому Амперовському конгресі по магнітному резонансу (Казань, 1994р), міжнародній школі-конференції "Електронні процеси в органічних матеріалах (ISEPOM'95) (Київ, 1995р), міжнародній конференції "Фізика та хімія органічних люмінофорів'95" (Харків, 1995р), щорічно обговорювались на наукових семінарах і конференціях в Інституті хімічної кінетики та горіння Сибірського відділення АН СРСР (м.Новосибірськ), Новосибірському держуніверситеті, Хабаровському політехнічному інституті, Технологічному Університеті Поділля (м.Хмельницький). Всього по темі дисертації зроблено більш 20 доповідей.

**Публікації.** По темі дисертації опубліковано 28 робіт.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається з вступу, 6 глав, висновку і списку цитованої літератури. Вона викладена на 257 сторінках машинописного тексту, до якого включено 41 малюнок, бібліографія з 178 найменувань.

### **КОРОТКИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи, приведений загальний аналіз стану проблеми на момент початку досліджень по темі дисертації, приведені основні положення які виносяться на захист, пояснюється структура дисертації.

## Глава 1. Теоретичні підходи та результати їх застосування до обчислення обмінних інтегралів переносу енергії електронного збудження.

В главі розглянуті описані в літературі на момент початку досліджень по темі дисертації (1978 р.) основні теоретичні підходи та результати їх застосування до обчислення атом-атомних та міжмолекулярних обмінних інтегралів переносу електронного збудження. Опубліковані в 1979р. дані прецезійних вимірів ходу збуджених термів молекули  $\text{He}_2$  дозволили автору вперше на прикладі атом-атомних ІПТЗ провести детальний аналіз застосованості деяких з описаних в літературі теоретичних підходів. Розглянуті результати застосування підходу Декстера для обчислення Давидівських розщеплень триплетних рівнів в органічних молекулярних кристалах, котрі виражаються через розрахункові ІПТЗ. Згідно підходу Декстера розрахунок чисто електронного ІПТЗ складається із обчислення виразу

$$J = \int \Phi_a^*(\vec{r}_1) \Phi_b^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a(\vec{r}_2) \Phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1)$$

де  $\Phi_a, \Phi_b$  - верхні зайняті, а  $\Phi_a^*, \Phi_b^*$  - верхні незайняті молекулярні орбіталі взаємодіючих молекул. Вираз (1) істотно ускладнюється після проведення процедури симетричної ортогоналізації базиса МО взаємодіючих молекул. Обчислювальна складність підходу Декстера для розрахунку ІПТЗ, обумовлена необхідністю обчислення великої кількості багатоцентрових двоелектронних інтегралів, не дозволила ні в одній з робіт, у котрих він використовувався, обійтись без неконтрольованих наближень, що, в свою чергу, обумовило суперечливість результатів, які були одержані різними авторами.

## Глава 2. Спектроскопічні дослідження інтегралів переносу триплетного збудження в органічних кристалах

В другій главі систематизовані основні літературні дані спектроскопічних досліджень ефективних ІПТЗ в органічних кристалах. Розглянуті основні оптичні та магнітно-резонансні проявлення взаємодій, обумовлених інтегралами переносу триплетного збудження, які служать для добування значень ІПТЗ із спектроскопічних даних. Визначені безпосередньо із спектроскопічного експерименту величини ефективних ІПТЗ зв'язані з чисто електронними ІПТЗ співвідношенням

$$J_{oi} = J F_{oi} \quad (2)$$

де  $J$  - чисто електронний ІПТЗ,  $J_{oi}$  - ефективний ІПТЗ в

коливальній  $0-i$  смузі електронного переходу  $S_0 \rightarrow T_1$ ,  $F_{oi}$  - Франк-Кондонівський фактор для коливального  $0-i$  переходу  $S_0 \rightarrow T_1$  в індивідуальній молекулі.

Систематизовані значення ефективних ППТЗ в органічних кристалах та співвідношення (2) використані для проведення оцінок в тих же кристалах чисто електронних ППТЗ. Оцінки Франк-Кондонівських факторів  $F_{oi}$  проведені на основі теоретичного аналізу експериментального розподілу інтенсивності коливальних смуг в спектрах  $S_0 \rightarrow T_1$  поглинання або фосфоресценції індивідуальних молекул з використанням співвідношень

$$F_{oi} = u^i \exp(-u) / i! \quad (3)$$

де  $u = s^2 / 2$ , а  $s$  - інтеграл перекривання коливальних хвильових функцій основного  $S_0$  і збудженого триплетного  $T_1$  електронних станів індивідуальної молекули.

### Глава 3. Аналіз та розрахунки обмінних інтегралів переносу електронного збудження в наближенні Хартрі-Фока.

В главі викладена теорія методів розрахунку обмінних інтегралів переносу електронного збудження орієнтованих на порівняно обмежені обчислювальні ресурси універсальних ЕОМ третього покоління та персональних ЕОМ. При їх розповсюдженні на взаємодії великих молекул в органічних напівпровідниках і діелектриках в імпульсному орбітальному методі та методі гіперповерхневого інтегрування не потрібно розрахунку багатоцентрових двоелектронних інтегралів, а в парному орбітальному методі їх кількість істотно зменшено порівняно з підходом Декстера.

Парний орбітальний метод заснований на узагальненні підходу Гайтлера-Лондона, який грає роль першого наближення в симетризованих теоріях обурення. При цьому

$$J = H_{12} - (H_{11} + H_{22})S_{12} / 2 \quad (4)$$

де матричні елементи повного гамільтоніана  $H_{12}$ ,  $H_{11}$ ,  $H_{22}$  і інтеграл перекривання  $S_{12}$  відповідають хвильовим функціям початкового  $\Psi_1$  та кінцевого  $\Psi_2$  станів системи із двох молекул, відмінних по місцю локалізації електронного збудження. Представляючи  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  в вигляді одностерміантних функцій або лінійних комбінацій детерміантів, побудованих на функціях Хартрі-Фока, відповідаючих основним та збудженим станам підсистем (індивідуальних молекул), можливо виразити  $J$  через двоелектронні

інтеграли та матричні елементи основних операторів. Для розрахунків отримані вирази малокорисні, так як містять велику кількість інтегралів, включаючи внутрисистемні, і, в сутності, представляють собою різницю двох великих величин. Використання рівнянь Хартрі-Фока дозволяє виключити основні інтеграли, замінивши їх орбітальними енергіями та міжелектронними інтегралами, та зкоротити число інтегралів, які відносяться до окремих підсистем. Кінцевий вираз для  $J$  залишається достатньо громіздким, якщо однопідсистемні хвильові функції  $\Psi_1$  і  $\Psi_2$  побудовані на функціях Хартрі-Фока індивідуальних молекул які відповідають їх основним та збудженим станам. Істотною неприємністю доставляє неортогональність орбіталей основних та збуджених станів індивідуальної молекули. Однак вираз для  $J$  можливо перетворити до вигляду  $J = J_{\text{по}} + \Delta J$ , де основний вклад  $J_{\text{по}}$  обумовлений перекриттям пар граничних орбіталей для основних  $(\phi_a, \phi_b)$  та збуджених  $(\phi_a^*, \phi_b^*)$  станів індивідуальних молекул.

$$J_{\text{по}} = \sum_{i=1}^4 J_{\text{по}}^{(i)}$$

$$J_{\text{по}}^{(1)} = (AB|ab)$$

$$J_{\text{по}}^{(2)} = -S_{AB} T_{ab} - T_{AB} S_{ab} \quad (5)$$

$$J_{\text{по}}^{(3)} = S_{AB} S_{ab} (\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_a + \epsilon_b) / 2$$

$$J_{\text{по}}^{(4)} = S_{AB} S_{ab} (aa|bb)$$

де  $S_{AB}$ ,  $S_{ab}$  та  $T_{AB}$  та  $T_{ab}$  - інтеграли перекривання та кінетичної енергії для пар орбіталей  $(\phi_A, \phi_B)$  та  $(\phi_a, \phi_b)$ ,  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$  - орбітальні енергії, а для двоелектронних інтегралів використані стандартні дужкові позначення

$$(AB|ab) = \int \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

В виразі для  $J_{\text{по}}$  опущені швидко спадаючі інтеграли проникнення, які дають енергію кулонівської взаємодії електрона на орбіталі однієї з молекул з іншою (нейтральною) молекулою. Вельми важко в загальному випадку оцінити  $\Delta J$ , однак чисельні розрахунки показують можливість знехтувати цією поправкою. На відміну від підходу Декстера в парному орбітальному методі (5) не потрібно громіздкої процедури ортогоналізації та зв'язанню з цим

необхідністю розрахунків великої кількості двоелектронних інтегралів. Порівняння з експериментом для атом-атомних взаємодій показало ефективність методу.

Значно більш простий з обчислювальної точки зору метод гіперповерхневого інтегрування для обчислення обмінного інтегралу переносу електронного збудження

$$J = (-1/2) S_{AB} I_{ab} \quad (6)$$

де

$$I_{ab} = \int (\varphi_a(\vec{r}) \frac{d\varphi_b(\vec{r})}{dz} - \varphi_b(\vec{r}) \frac{d\varphi_a(\vec{r})}{dz})_{z=0} dx dy$$

Висновок (6) базується на припущенні, що хвильові функції  $(\Psi_1 \pm \Psi_2) / \sqrt{2}$  для великих відстаней між молекулами достатньо добре описує стаціонарні стани рівнянь Шредінгера взаємодіючих підсистем. Це дозволяє, використовуючи рівняння квантування отримати для  $J$  вираз який не вміщує операторів міжелектронних взаємодій. Відміна методу гіперповерхневого інтегрування (6) від асимптотичного методу, раніш розвинутого для обчислення атом-атомних взаємодій, складається в тому, що в асимптотичному методі використовувались асимптотичні функції  $\varphi_A, \varphi_B, \varphi_a, \varphi_b$  та обчислювалась кореляційна поправка, однак виникла істотна невизначеність результату за рахунок зшивки асимптотичних функцій з Хартрі-Фоківськими. Маючи на увазі відстані характерні для міжмолекулярного контакту в реальних кристалах, було показано, що для розрахунку  $J$  на середніх міжмолекулярних відстанях краще використовувати Хартрі-Фоківські функції, а обчислення інтегралів проводити на гіперплощині, де кореляційні поправки найменші і ними можна знехатати. Зміна гіперплощини інтегрування в просторі координат двох електронів істотно зпростила теоретичний вираз для обчислення обмінного інтегралу переносу збудження, так як обчислення по (6) зводиться до обчислення тільки двоцентрових інтегралів. Порівняння з експериментом показало перспективність такого підходу.

Перевага імпульсного орбітального методу обчислення обмінного інтегралу переносу електронного збудження

$$J = -S_{AB} P_{ab} / (z_{bb} - z_{aa}) \quad (7)$$

де

$$P_{ab} = \int \varphi_a(\vec{r}) \frac{d}{dz} \varphi_b(\vec{r}) dz$$

порівняно з (6) складається в тому, що в ньому фігурують матричні елементи звичайного виду, як інтеграли по всьому простору

координат електрона. При виводі (7) також використано припущення про достатню точність функцій  $(\Psi_1 \pm \Psi_2) / \sqrt{2}$  і матричне представлення комутаційного співвідношення  $\hat{N}z - z\hat{N} = ip_z$  для операторів координати  $z$  та імпульса  $p_z$  електрона. Аналіз показує, що застосування імпульсного орбітального метода може бути припустимо для оцінок ОІПЗ між молекулами безпосередньо не контактуючими в органічних кристалах, тобто які знаходяться на відстанях які перевищують відстань Ван-дер-Ваальсівського контакту.

На закінчення глави 3 розглянуте питання про апроксимацію залежності ОІПЗ від інтегралів перекривання  $S_{AB}$  і  $S_{ab}$ . На основі методу гіперповерхневого інтегрування запропонований апроксимаційний підхід в обчисленні обмінних інтегралів переносу електронного збудження, згідно якого

$$J = -k S_{AB} S_{ab} / R \quad (8)$$

де  $R$  - відстань між молекулами, а  $k$  - варіаційний параметр, який підбирається для даної молекулярної (атомної) пари. На прикладі розгляду атом-атомних інтегралів показана ефективність підходу (8).

#### Глава 4. Парний орбітальний метод в обчисленні обмінних інтегралів переносу триплетного збудження в органічних кристалах.

Описана в главі 4 методика обчислення на ЕОМ обмінних інтегралів переносу електронного збудження між великими молекулами органічних напівпровідників і діелектриків парним орбітальним методом базується на використанні молекулярних орбіталей індивідуальних молекул  $\Phi_A, \Phi_B, \Phi_a, \Phi_b$  заданих в базисі атомних декартівських гауссівських функцій  $\chi_\mu$  в вигляді їх лінійної комбінації.

$$\chi_\mu = \chi(\vec{C}, \alpha_\mu, l_\mu, m_\mu, n_\mu) = N x_c^{l_\mu} y_c^{m_\mu} z_c^{n_\mu} \exp(-\alpha_\mu r_c^2) \quad (9)$$

де  $N$  - нормувальний коефіцієнт,  $l_\mu, m_\mu, n_\mu$  - невід'ємні цілі числа,  $r_c$  - радіальна відстань від атомного центру  $C$  на якому задана гауссівська функція,  $x_c = x - C_x, y_c = y - C_y, z_c = z - C_z$  -

компоненти вектора  $\vec{r}_c, \alpha_\mu$  - параметр орбітальної експоненти. При цьому розрахунок інтегралів в рівняннях (5) зводиться до обчислення елементарних інтегралів від атомних декартівських гауссівських

функцій  $\chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\lambda, \chi_\delta, -(\mu\nu|\lambda\sigma), T_{\mu\nu}, S_{\mu\nu}, (\mu\lambda|\nu\sigma)$ . Декартівські гауссівські функції  $\chi_\mu, \chi_\lambda$  належать до однієї, а  $\chi_\mu, \chi_\sigma$  до іншої із молекул які розглядаємо.

Достатньо точні квантовомеханічні оцінки міжмолекулярних інтегралів, які залежать від перекривання електронних оболонок молекул можливі при умові коректного відтворення згасання хвильових функцій на периферії молекул. Аналіз застосовності для цього різних гауссівських базисів проведений на прикладі розгляду спин-обмінних інтегралів для взаємодії модельних фрагментів азотокисних радикалів в кристалах, неемпіричний розрахунок яких був доступний для самих широких базисів гауссівських функцій, а дані про експериментальні спин-обмінні інтеграли в кристалах, спільно з рентгеноструктурними даними, відкрили можливість детальної перевірки результатів квантово-механічних розрахунків спин-обмінних інтегралів, які є функціями міжмолекулярних інтегралів перекривання, кінетичної енергії та електрон-електронного відштовхування. Для цієї задачі рівняння парного орбітального методу (5) модифікуються заміною  $\Phi_A \rightarrow \Phi_a, \Phi_B \rightarrow \Phi_b$ .

Розрахунки проведені з використанням функцій та орбітальних енергій незпарованих електронів плоских радикалів  $H_2NO$ , розрахованих обмеженим методом Хартрі-Фока для контрагованих базисів

$$I - (9s5p/4s) - [3s1p/1s], II - (9s5p/4s) - [4s3p/3s], III - (1s7p/6s) - [5s4p/3s].$$

Базис I для p-орбіталей чисто атомний: ХФ АО нейтрального атома апроксимована п'ятьма гауссівськими функціями. Базис II відмінний від I тільки частковим зняттям контракції, тобто p-АО тепер знаходяться із молекулярних розрахунків. Найбільш широкий базис III складається з гауссівських функції з малими значеннями параметрів орбітальних експонент  $\alpha_\mu$  та дозволяє найбільш точно відтворити поведінку МО на периферії молекули. Для оцінки впливу на результати точності представлення ХФ 2p-АО індивідуальних атомів в розрахунках міжмолекулярних інтегралів використовувались також ХФ 2p-АО апроксимовані сімома гауссівськими функціями (базис I'). Аналіз показав, що використання базисів II, III допустимо для розрахунків міжмолекулярних інтегралів в органічних кристалах. Проведене порівняння з експериментом дозволило з більшою впевненістю підходити до результатів розгляду ПТЗ як для

модельних фрагментів великих органічних молекул так і цілих молекул в органічних кристалах.

Основним результатом розгляду ІПТЗ для модельних фрагментів етилен ( ${}^3\pi\pi^*$ )-етилен з використанням неемпіричних Хартрі-Фоківських орбіталей індивідуальних молекул та орбітальних енергій розрахованих в базисах I–III являється вивчення впливу на розрахункові ІПТЗ збільшення дифузності найбільш точних МО (для базису III) порівняно з дифузністю звичайних МО ЛКАО функцій з Хартрі-Фоківськими АО індивідуальних атомів. Вивчення радіальної залежності  $\pi$ -АО які отримані на основі молекулярних розрахунків з використанням базисів I–III,

$$\pi_C = \sum_p C_p \tilde{\chi}_p \left( \sum_{p,q} C_p C_q \tilde{S}_{pq} \right)^{-1/2} \quad (10)$$

де  $C_p$  - коефіцієнти розкладання відповідної МО по контрактованим гауссівським орбіталям  $\tilde{\chi}_p$ , які належать одному

атому вуглецю,  $\tilde{S}_{pq}$  - інтеграли перекривання між контрактованими орбіталями, показує, що для основного стану знайдені  $\pi$ -АО відрізняються незначно, вони близькі до Хартрі-Фоківської функції вільного атома, тоді як для АО яка відповідає МО збудженого електрона відмінності стають дуже помітними, особливо при віддаленні від ядра атома. Це приводить до того, що на відстані Ван-дер-Ваальсівського контакту молекул ( $\sim 7$  а.е.), характерного для молекулярних кристалів, значення  $J$ , розраховане в базисі III перевищує значення  $J$ , розраховане в фіксованому базисі для деяких конфігурацій більше ніж в 4 рази.

При розгляді ІПТЗ для взаємодій нафталін ( ${}^3\pi\pi^*$ ) - нафталін, антрацен ( ${}^3\pi\pi^*$ )-антрацен в кристалах нафталіну, антрацену, антрацен-тетраціанбензолу проаналізовані основні фактори які впливають на результати розрахунків ІПТЗ: вклад багаточентрових інтегралів, вплив станів з переносом заряду, ефекти згасання хвильових функцій індивідуальних молекул. Розрахунки проведені для трьох конфігурацій взаємного розташування молекул нафталіну (1,2), (1,3), (1,4) в кристалі нафталіну, трьох конфігурацій взаємного розташування молекул антрацену (1,2), (1,3), (1,4) в кристалі антрацену та двох конфігурацій взаємного розташування молекул антрацену (1,2), (1,3) в кристалі антрацен-тетраціанбензолу. Розташування центрів молекул в кристалічній комірниці нафталіну та антрацену: 1 - (0 0 0), 2 - (1/2 1/2 0), 3 - (0 1 0), 4 - (1/2 1/2 1), в кристалі

антрацен-тетрацианбензолу: 1 - (0 0 0), 2 - (1/2 1/2 0), 3 - (1 0 0).

В використаних в розрахунках  $\pi$ -електронних МО ЛКАО хвильових функціях, в якості АО наряду з Хартрі-Фоківською 2р функцією атому вуглецю (базис  $\Gamma$ ) використовувалась АО вуглеця (10) із граничної МО триплетного стану етилену (базис III), котра служить для оцінки впливу точності відтворення затухання хвильових функцій на результати розрахунків J.

Із порівняння експериментальних ефективних ПТЗ та розрахункових ефективних ПТЗ (таблиця 1) слідує, що має місце якісна відповідність між розрахунковими та експериментальними значеннями  $J_{oo}$ .

Одною з причин кількісного розходження являється те, що  $\pi$ -орбіталі молекул представлені лінійною комбінацією ХФ АО індивідуальних атомів мають занижену дифузність. Величини  $J_{oo}$  (III), які одержані для більш дифузних АО значно краще узгоджуються з експериментом.

Таблиця 1

Ефективні інтеграли переносу триплетного збудження  $J_{oo}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для різних конфігурацій молекулярних пар нафталіну та антрацену в кристалах

Конфігурація молекулярної пари	Базис АО $\Gamma$	Базис АО III	Експеримент
Нафталін			
(1,2)	0.07	0.75	1.2
(1,3)	-0.14	-0.34	-0.5
(1,4)	-0.001	-0.018	0.016*
Антрацен			
(1,2)	-0.25	-2.85	-2.55
(1,3)	-0.21	-2.24	-2.0
(1,4)	0.001	-0.010	-0.2
Антрацен-тетрацианбензол			
(1,2)	0.0012	0.0005	0.011
(1,3)	0.02	0.54	0.49*

\* оцінки  $|J_{oo}|$

Глава 5. Імпульсний орбітальний метод, метод гіперповерхневого інтегрування та апроксимаційний підхід в розрахунках обмінних інтегралів переносу триплетного збудження в органічних молекулярних кристалах.

В главі розглянуті питання, зв'язані з аналізом спектроскопічних даних на основі розрахункових методів, які не потребують при їх реалізації розрахунків багатоцентрових двоелектронних інтегралів. Мова йде про імпульсний орбітальний метод (7), метод гіперповерхневого інтегрування (6) та апроксимаційний підхід (8). Простота їх обчислювальної реалізації та невеликі затрати машинного часу при розрахунках дозволяють розраховувати ІПТЗ в будь-яких молекулярних кристалах, які представляють цікавість з експериментальної точки зору.

При використанні МО індивідуальних молекул, заданих в базисі атомних декартівських гауссівських функцій, задача розрахунку ІПТЗ в рамках вказаних підходів зводиться до обчислення елементарних інтегралів перекриття, елементарних імпульсних інтегралів ( $P_{\mu\nu}$ ), та елементарних поверхневих інтегралів ( $I_{\mu\nu}$ ). Рівняння, які одержані для інтегралів  $P_{\mu\nu}$  та  $I_{\mu\nu}$  мають наступний вигляд:

$$P_{\mu\nu} = n_\nu S(l_\nu, m_\nu, n_\nu - 1) - 2\alpha_\nu S(l_\nu, m_\nu, n_\nu + 1) \quad (11)$$

де  $S(l, m, n)$  - інтеграл перекривання гауссівських функцій  $\chi(\vec{C}, \alpha_\mu, l_\mu, m_\mu, n_\mu)$  та  $\chi(\vec{D}, \alpha_\nu, l_\nu, m_\nu, n_\nu)$  (атомні центри  $C$  та  $D$  належать різним молекулам),

$$I_{\mu\nu} = \frac{\pi}{\gamma} \exp[-\alpha_\mu \alpha_\nu (CD_x^2 + CD_y^2) / \gamma - \alpha_\mu C_z^2 - \alpha_\nu D_z^2] \times \left\{ \sum_{i=0}^{[(l_\mu + l_\nu)/2]} f_{2i}(l_\mu, l_\nu, \overline{EC}_x, \overline{ED}_x) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i} \right\} x \quad (12)$$

$$\left\{ \sum_{j=0}^{[(m_\mu + m_\nu)/2]} f_{2j}(m_\mu, m_\nu, \overline{EC}_y, \overline{ED}_y) \frac{(2j-1)!!}{(2\gamma)^j} \right\} g(n_\mu, n_\nu, C_z, D_z),$$

де

$$g(l, m, a, b) = a^l (mb^{m-1} - 2\alpha_\mu b^{m+1}) - bm(la^{l-1} - 2\alpha_\nu a^{l+1}),$$

$$\gamma = \alpha_\mu + \alpha_\nu, \vec{E} = (\alpha_\mu \vec{C} + \alpha_\nu \vec{D}) / \gamma,$$

$a f_j(l, m, a, b)$  - означає коефіцієнт перед  $x^j$  в розкладі добутка  $(x+a)^l(x+b)^m$ .

Імпульсний орбітальний метод (7) використаний для проведення розрахунків ППТЗ прямого обміну для безпосередньо не контактуючих молекул в ізотопічно заміщених домішкових кристалах нафталіну і антрацену. Проведено порівняння розрахункових ППТЗ прямого обміну з величинами ППТЗ, розрахованими в моделі суперобміну з параметризацією, прийнятою на основі спектроскопічних даних. В моделі суперобміну матриця взаємодії записувалась для 35 триплетних

станів молекул, які лежать в площині  $(a \ b)$  кристалу. При цьому за взаємодію з переносом триплетного збудження між сусідніми молекулами відповідають недиагональні елементи матриці взаємодії - які визначаються величинами спектроскопічних ефективних ППТЗ для безпосередньо контактуючих молекул. Всі діагональні елементи, які відповідають енергіям триплетних станів молекул основного кристалу, положені рівними нулю, а діагональні елементи, які відповідають енергіям триплетних станів домішкових молекул, прийняті рівними  $\Delta$  - величині відповідного ізотопічного зміщення. Діагоналізація матриці взаємодії (35x35) дозволяє визначити суперобмінний ППТЗ між даними примісними молекулами як половину енергетичного розщеплення пари станів найближчих до величини  $\Delta$ . Для конфігурацій молекулярних пар (1,9), (1,11), (1,15), в котрих молекули зв'язані відповідно операціями симетрії та векторами трансляції

$C_2^b$ ,  $a+b$ ,  $a$ , величини розрахункових суперобмінних ППТЗ (в  $cm^{-1}$ ) в кристалі нафталіну ( $Nd_8 / Nh_8$ ) дорівнюють 0.0283, 0.0126, 0.0148, в кристалі антрацену ( $Ah_{10} / Ad_{10}$ ) дорівнюють 0.262, 0.212, 0.145, в кристалі антрацену ( $Ad_2h_8 / Ad_{10}$ ) дорівнюють 0.508, 0.476, 0.350. Для цих конфігурацій домішкових молекулярних пар, розділених однією молекулою основного кристалу вказані величини суперобмінних ППТЗ істотно більше ППТЗ для прямого обміну. Очевидно, слід чекати, що суперобмінний механізм взаємодії є основним і для більших відстаней між домішковими молекулами у вказаних кристалах.

Метод гіперповерхневого інтегрування використовувався для проведення модельних неемпіричних розрахунків інтегралів переносу  $^3\pi\pi^*$  та  $^3\pi\pi^*$  збудження в кристалі 4,4-дихлорбензофенону (ДХБФ) з двовимірною топологією переносу триплетного електронного збудження. Аналіз структури кристалу ДХБФ показує, що безпосередньо контактують та помітно взаємодіють тільки

карбонільні фрагменти молекул, зв'язаних операцією інверсії в елементарній комірці кристалу. Відстань між атомами вуглецю карбонільних фрагментів молекул ДХБФ, зв'язаних операціями симетрії  $C_2^b$  та  $\sigma_{ac}$  дорівнюють  $12.95 \text{ \AA}$  и  $12.75 \text{ \AA}$  відповідно. В розрахунках ППТЗ використані неемпіричні ХФ хвильові функції карбонільних фрагментів молекул ДХБФ, розрахованих в контрастованих гауссівських базисах - I - III. Проаналізовані основні фактори, які впливають на результат, такі як вибір молекулярного гауссівського базису та врахування  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  конфігураційного змішування. Величини розрахункових інтегралів переносу  $^3\pi\pi^*$  збудження більш ніж на порядок нижче спектроскопічного  $J = -2.9 \text{ см}^{-1}$ . Це зв'язано з відносно невеликою величиною поверхневого інтегралу  $I_{ab}$  обумовленого слабким перекриванням p-орбіталей карбонільних фрагментів молекул ДХБФ. Разом з тим, за даними таблиці 2, розрахункові значення інтегралів переносу  $^3\pi\pi^*$  збудження істотно більше спектроскопічного. Через те, слід чекати істотного зростання розрахункових значень ППТЗ для нижнього триплетного стану кристалу враховуючи  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$ -конфігураційне змішування.

Наявність  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  - конфігураційного змішування веде до перетворень  $\pi$  та  $\pi$  орбіталей карбонільних фрагментів молекул ДХБФ:

$$\begin{pmatrix} \pi' \\ \pi' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi \\ \pi \end{pmatrix} \quad (13)$$

де  $\varphi = 20^\circ$ . При цьому перетворенні найбільш істотна кількісна зміна відбувається з величиною поверхневого інтегралу для p-орбіталей:

$$I'_{nn} = I_{nn} \cos^2 \varphi - (I_{n\pi} + I_{\pi n}) \cos \varphi \sin \varphi + I_{\pi\pi} \sin^2 \varphi \quad (14)$$

Розрахунки показують, що значення  $|I'_{nn}|$  ( $0.0386 \text{ eV}$ ) істотно перевищує величину  $|I_{nn}|$ , а відповідне розрахункове значення ППТЗ навіть дещо перевищує спектроскопічне. Слід однак мати на увазі, що неврахована в розрахунках деяка делокалізація граничних МО в молекулі ДХБФ з карбонільного фрагменту на ароматичні кільця повинна призвести до зменшення розрахункового ППТЗ порівняно з приведеними в таблиці 2. Проведений розгляд свідчить про значний вплив  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  кофігураційного змішування на величину ППТЗ для нижнього триплетного стану кристалу ДХБФ. При відсутності такого

змішування величина спектроскопічного ППТЗ була б більш чим на порядок нижче.

Таблиця 2

Інтеграли перекривання  $S_{AB} \cdot 10^3$ , поверхневі інтеграли  $I_{ab}$  (в еВ), та інтеграли переносу триплетного збудження  $J$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) між найближчими карбонільними фрагментами молекул в кристалі 4,4'-дихлорбензофенону

Стан	Базис	$S_{AB}$	$I_{ab}$	$J$
$^3\text{пл}^*$	I	-29.6	-0.00106	-0.105
	II	-29.7	0.00232	0.277
	III	-29.7	0.00304	0.364
$^3\text{пл}^*$	I	-24.0	-0.254	-24.6
	III	-24.9	-0.200	-20.1
Нижнє триплетне з урахуванням конфігур. змішув.	I			-3.75

Метод гіперповерхневого інтегрування використаний також для розрахунку та аналізу ППТЗ для ряду конфігурацій молекулярних пар в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул з одновимірною топологією переносу триплетного електронного збудження. Розглянуті ППТЗ в кристалах 1,4-дихлорбензолу, 1,2,4,5-тетрахлорбензолу, 1,4-дибромнафталіну, 9,10-дихлорантрацену (таблиця 3). Для кристала 1,4-дихлорбензолу розглянуті конфігурації молекулярних пар (1,2), (1,3), (1,4) молекул, зв'язаних векторами трансляції  $\vec{c}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{b} + \vec{c}$  відповідно, а для кристалу 9,10-дихлорантрацену в конфігурації (1,2)

молекули пари зв'язані вектором трансляції  $\vec{a}$ . Для кристалів 1,2,4,5-тетрахлорбензолу (ТХБ) і 1,4-дибромнафталіну (ДБН), які звичайно розглядаються в якості прикладу лінійних молекулярних кристалів, розрахунки проведені для трьох найбільш важливих конфігурацій взаємного розташування молекул в кожному кристалі. Молекулярна пара (1,2) відповідає взаємному розташуванню найближчих

трансляційно еквівалентних уздовж осі  $\vec{c}$  кристалу, пара (1,3) - розташуванню найближчих трансляційно нееквівалентних, молекулярним парам (1,4) в кристалі ТХБ відповідає розташуванню найближчих трансляційно еквівалентних уздовж осі  $\vec{a}$  кристалу

молекул, а в кристаллі ДБН - розташуванню найближчих молекул із двох сусідніх підґраток. Молекули в кристалах групуються в стопки

→  
уздовж осі  $C$ , так що взаємодія в молекулярних парах (1,2) є внутристопочною а в парах (1,3), (1,4) - міжстопочною. В розрахунках використані  $\pi$ -електронні МО ДКАО функції індивідуальних молекул та атомні Хартрі-Фоківські орбіталі Салеза та Вейяра, які представлені в вигляді лінійної комбінації семи декартівських гауссівських функцій  $2p$  ( $7G$ ) (базис I').

Дані таблиці 3 свідчать про високу ступінь анізотропії переносу триплетного збудження в кристалі ДБН, що узгоджується з експериментальними даними. Спектроскопічна оцінка максимального ППТЗ в цьому кристалі  $|J| = 13.8 \text{ см}^{-1}$ . Порівняння з даними таблиці 3 показує, що це інтеграл переносу між трансляційно еквівалентними

→  
уздовж осі  $C$  молекулами ДБН.

Табличні розрахункові дані для кристалу ТХБ також свідчать про високу анізотропію переносу триплетного збудження в цьому кристалі, що підтверджується експериментальними даними, а також вказують на те, що найбільш сильно взаємодіють молекули

→  
трансляційно еквівалентні уздовж осі  $C$  кристалу. Однак розрахункова величина максимального ППТЗ помітно відрізняється від спектроскопічної оцінки  $|J| = 1.5 \text{ см}^{-1}$ . Відмінність розрахункового та експериментального значень  $J$  може бути зв'язано з неврахованим тиском  $\pi$ -електронних орбіталей в молекулі ТХБ порівняно з ДБН, за рахунок від'ємного індуктивного ефекту атомів галогенів по  $\sigma$ -зв'язкам в індивідуальних молекулах, через більший ступінь галогенування молекули ТХБ. Можливість такого ефекту обговорювалась раніше В.Л.Єрмолаєвим при аналізі кінетичних даних по переносу триплетних збуджень в рідинній фазі між незаміщеними та галогенозаміщеними ароматичними молекулами. Оцінки чисто електронних ППТЗ для інших розглянутих в таблиці 3 кристалів, а також результати розгляду ППТЗ в кристалах нафталіну і антрацену підтверджують існування вказанного ефекту і дозволяють оцінити його характерний масштаб. Експериментальна оцінка чисто електронного ППТЗ в кристалі 1,4-дихлорбензолу складає  $0.56 \text{ см}^{-1}$ , а в кристалі 9,10-дихлорантрацену ця величина більше  $2.5 \text{ см}^{-1}$ . Порівняння змін співвідношень розрахункових (в базисі ХФ атомних орбіталей) і спектроскопічних ППТЗ дозволяє судити про зменшення просторової делокалізації триплетних  $^3\pi\pi^*$  станів ароматичних молекул при їх галогенуванні, яке зв'язане з від'ємним індуктивним впливом атомів галогенів. При відсутності цього ефекту величини експериментальних

ІПТЗ в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул були б приблизно на порядок більше.

Таблиця 3

Інтеграл перекривання граничних МО індивідуальних молекул, які знаходяться в збудженому триплетному стані ( $S_{AB} \cdot 10^3$ ), поверхневі інтеграл для граничних МО індивідуальних молекул, які знаходяться в основному стані  $I_{ab}$  (в зВ) і інтеграл переносу триплетного збудження  $J$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) між молекулами в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул.

Конфігурація молекулярної пари	$S_{AB}$	$I_{ab}$	$J$
1,4-дихлорбензол			
(1,2)	4.12	-0.148	2.46
(1,3)	2.37	0.0688	-0.658
(1,4)	-0.163	-0.00677	-0.00446
1,2,4,5-тетрахлорбензол			
(1,2)	-2.45	-0.544	-5.39
(1,3)	$8.13 \cdot 10^{-2}$	$-1.43 \cdot 10^{-3}$	$4.72 \cdot 10^{-4}$
(1,4)	$-1.73 \cdot 10^{-2}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$
1,4-дибромнафталін			
(1,2)	-10.8	-0.262	-11.4
(1,3)	-0.814	0.0503	0.165
(1,4)	-0.507	0.0174	0.0356
9,10-дихлорантрацен			
(1,2)	10.0	-0.0641	2.61

На закінчення глави 5 проведений аналіз ефективності запропонованого апроксимативного підходу (8) для вивчення ІПТЗ в органічних молекулярних кристалах. Розглянуті ІПТЗ в кристалах антрацену, феназіну, бензофенону (таблиця 4). В кристалах антрацену та феназіну розглянуті конфігурації молекулярних пар (1,2) і (1,3) розташування найближчих трансляційно нееквівалентних молекул та

найближчих трансляційно еквівалентних (уздовж осі  $\vec{b}$ ) молекул. В кристали бензофенону розрахунок проведений для конфігурацій взаємного розташування найближчих трансляційно нееквівалентних молекул (1,2), (1,3), (1,4), які зв'язані подвійними гвинтовими осями відповідно  $(\|\vec{a}\|)$ ,  $(\|\vec{b}\|)$ ,  $(\|\vec{c}\|)$ .

Експериментальні значення ефективних ІПТЗ в вказаних кристалах дозволили підібрати значення варіаційного параметра

(k) в парах антрацен ( ${}^3\pi\pi^*$ )-антрацен ( $k=79.7$ ), феназін ( ${}^3\pi\pi^*$ )-феназін ( $k=18.2$ ). Враховуючи деяку суперечливість експериментальних даних, а також те, що в кристалі бензофенону контакт молекул здійснюється їх ароматичними кільцями, значення варіаційного параметра для взаємодії бензофенон( ${}^3\pi\pi^*$ )-бензофенон прийнято рівним його значенню для пари антрацен( ${}^3\pi\pi^*$ )-антрацен. Дані таблиці 4 свідчать про ефективність запропонованого апроксимаційного підходу для вивчення орієнтаційної залежності ППТЗ для безпосередньо контактуючих молекул в кристалі. Апроксимує рівняння (8) та підібрані для розглянутих молекулярних пар значення варіаційних параметрів можуть використовуватися для вивчення ППТЗ для безпосередньо контактуючих молекул в інших періодичних молекулярних структурах, наприклад в плівках Ленгмюра-Блоджетт.

Таблиця 4

Результати застосування апроксимаційного підходу для розрахунку ефективних ППТЗ (в  $\text{см}^{-1}$ ) в органічних молекулярних кристалах.

Конфігурація молекулярної пари	Розрахунок	Експеримент	
Антрацен			
(1,2)	-2.55	-2.55	
(1,3)	-2.0	-2.0	
Феназін			
(1,2)	0.67	0.5	
(1,3)	-6.5	-6.5	
Бензофенон*			
		Хохштрассер (1968)	Чарнофф (1980)
(1,2)	0.17	0.23	0.1
(1,3)	0.04	0.03	<<0.1
(1,4)	0.03	0.07	<<0.1

\* Приведені значення  $|J_{00}|$

Глава 6. Аналіз експериментальних даних в органічних кристалах на основі розрахунків обмінних інтегралів переносу електрону.

В главі розглянуті питання, пов'язані з аналізом спектроскопічних проявів в органічних напівпровідниках і діелектриках взаємодій обумовлених обмінними інтегралами переносу електрону

(ІПЕ) на основі квантовомеханічних розрахунків ІПЕ. Аналіз проблеми квантово-механічного розрахунку ІПЕ між великими слабозвзаємодіючими молекулами в органічних напівпровідниках і діелектриках, літературних даних, показує, що розрахунок ІПЕ може бути зведений до розрахунків матричних елементів та елементарних інтегралів які вже зустрічалися при аналізі проблеми розрахунку обмінних інтегралів переносу електронного збудження. Це обумовило можливість застосування для розрахунків ІПЕ частини розробленого програмного забезпечення розрахунків ОІПЗ.

Розрахунки ІПЕ проводились з використанням співвідношення

$$\beta = -T_{ab} + [\varepsilon_a + \varepsilon_b + (Q_A + Q_B)(aa|bb)] \cdot S_{ab} / 2 \quad (15)$$

при цьому  $\Phi_a, \Phi_b$  - донорні та акцепторні функції Хартрі-Фока, а  $Q_A, Q_B$  - заряди молекул між котрими здійснюється перенос електрона. Використовувалось також співвідношення

$$\beta = -I_{ab} / 2 \quad (16)$$

де  $I_{ab}$  - поверхневий інтеграл.

В розрахунках ІПЕ на неемпіричному рівні для взаємодії невеликих молекулярних фрагментів, електронні хвильові функції для котрих розраховані по методу Хартрі-Фока для контрастованих гауссівських базисів I-III, проведено детальне вивчення впливу на результати розрахунків такого фактору як збільшення дифузності більш точних молекулярних орбіталей порівняно з дифузністю звичайних МО ЛКАО функцій з ХФ АО індивідуальних атомів. Для модельних квазікристалічних поліпептидних структур перехід до більш точних хвильових функцій збільшує розрахункові ІПЕ приблизно в 2 раза. Розглянутий також вплив зарядового стану молекулярних пар на результати розрахунків ІПЕ. Одержане теоретичне обґрунтування можливої близькості за рахунок ефекту змінення дифузності МО ІПЕ для додатньо та від'ємно заряджених молекулярних пар з однаковою конфігурацією взаємного розташування молекул в парі обумовленою структурою кристалу.

На основі розрахунків ІПЕ на неемпіричному рівні одержані неемпіричні оцінки ширини зони провідності для додаткового електрону в поліпептидних білкових структурах.

Нові можливості для теоретичної інтерпретації спектроскопічних проявів процесів переносу електрону в органічних кристалах з'являються при спільному розгляді в них ІПТЗ та інтегралів переносу електрону. Для кристалу антрацену проведений розгляд дозволив істотно уточнити нижні межі інтегралів переносу електрону для найбільш важливих молекулярних контактів. Для найближчих трансляційно нееквівалентних молекул та молекул

зв'язаних операцією трансляції на вектор  $\vec{b}$  в кристалі антрацену, значення уточнених нижніх меж для інтегралів переносу електрону склали 0.044 eВ і 0.026 eВ відповідно. При цьому старі літературні значення дорівнюють 0.0116 eВ і 0.0067 eВ відповідно.

Для квазіодновимірних молекулярних напівпровідників кристалів тетраціанхінодиметанмістячих комплексів з переносом заряду проаналізовані основні структурні фактори впливаючі на величину ІПЕ для різних конфігурацій взаємного розташування молекул тетроціанхінодиметана (ТЦНХ) - зміна відстаней між паралельно розташованими площинами молекул в різних конфігураціях та невеликі зміщення молекул відносно одна одної в паралельно розташованих площинах. Розглянуті основні типи конфігурацій взаємного розташування молекул ТЦНХ в кристалах. В конфігураціях I-III площини молекул та їх довгі осі паралельні, а значення зміщення молекул відносно одна одної уздовж довгої осі X, зміщення молекул відносно друг друга перпендикулярно їх довгій осі Y та міжплощинні відстані Z (всі величини в а.о.) дорівнюють відповідно:

для конфігурації I: 0.197 ; 1.503 ; 6.163 ;

для конфігурації II: 3.768 ; 1.246 ; 6.087 ;

для конфігурації III: 3.783 ; 0 ; 6.125 .

Значення ІПЕ для цих конфігурацій дорівнюють відповідно 0.27 eВ; 0.06 eВ; 0.02 eВ, при цьому значення інтегралів перекривання дорівнюють 0.047; 0.008; 0.002. Для цих конфігурацій через сильну знакозмінність граничних МО аніонів ТЦНХ на окремих  $\pi$ -АО, невеликі зміщення молекул одна відносно іншої в площині XY, на відміну від змін міжплощинних відстаней, найбільш істотно позначаються на величинах розрахункових ІПЕ.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Побудована теорія обмінних параметрів (інтегралів) переносу електронного збудження між великими слабозаємодіючими молекулами органічних напівпровідників і діелектриків орієнтована на використання порівняно обмежених обчислювальних ресурсів.

2. Систематизовані дані спектроскопічних досліджень ефективних обмінних інтегралів переносу триплетного збудження. Отримані спектроскопічні оцінки чисто електронних ІПТЗ в різних органічних кристалах.

3. З використанням парного орбітального методу проведені розрахунки ІПТЗ у реальних кристалах та модельних структурах. Проаналізовані основні фактори, впливаючі на результати розрахунків, та проведено порівняння з експериментом. На прикладі

модельних розрахунків ІПТЗ на неемпіричному рівні проведений детальний дослід впливу на результати збільшення дифузності точних молекулярних орбіталей порівняно з дифузністю звичайних МО ЛКАО функцій з Хартрі-Фоківськими АО індивідуальних атомів.

4. Проведений теоретичний аналіз експериментальних даних з залученням квантовомеханічних значень ІПТЗ, розрахованих методом гіперповерхневого інтегрування, у кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул з одновимірною топологією переносу триплетного збудження. Прямими розрахунками ІПТЗ показана значна анізотропія взаємодії з переносом триплетного збудження у данних кристалах. Виявлені прямі спектроскопічні свідчення стиску  $\pi$ -електронних орбіталей індивідуальних молекул при переході від ароматичних молекул до їх галогенозаміщених за рахунок від'ємного індуктивного ефекту атомів галогенів по  $\sigma$ -зв'язкам (гіпотеза В.Л.Єрмолаєва). При відсутності цього ефекту величини експериментальних ІПТЗ в кристалах галогенозаміщених ароматичних молекул були б на порядок більшими.

5. Методом гіперповерхневого інтегрування проведені розрахунки ІПТЗ на неемпіричному рівні для карбонільних фрагментів молекул у кристалі 4,4'-дихлорбензофенону з двовимірною топологією переносу триплетного електронного збудження. Встановлено, що величина максимального спостережуваного ІПТЗ у низькому збудженому триплетному стані в основному зумовлена наявністю  $^3\pi\pi^*$ ,  $^3\pi\pi^*$  конфігураційного змішування станів у індивідуальних молекулах.

6. Проведено порівняння ІПТЗ, розрахованих в моделі суперобміну з ІПТЗ прямого обміну для безпосередньо неконтактуючих молекул у ізотопічно заміщених домішкових кристалах ароматичних молекул. Встановлено, що для домішкових молекул, розділених хоча б однією молекулою основного кристалу, величина суперобмінного ІПТЗ суттєво більше ІПТЗ для прямого обміну.

7. Проаналізована можливість апроксимаційного підходу для розрахунків ІПТЗ в молекулярних структурах органічних напівпровідників і діелектриків, які характеризуються слабкою взаємодією молекул-фрагментів. Показана ефективність запропонованого апроксимаційного підходу при вивченні орієнтаційної залежності ІПТЗ для безпосередньо контактуючих молекул в кристалах.

8. Показана можливість розрахунків інтегралів переносу електрону на основі використання частини програмного забезпечення розрахунків обмінних інтегралів переносу збудження. Проведені розрахунки інтегралів переносу електрону в реальних кристалах і модельних структурах. Проаналізовані основні структурні фактори, які впливають на величину інтеграла переносу електрону, вивчені ефекти

згасання хвильових функцій індивідуальних молекул. Одержані неемпіричні оцінки ширини зони провідності для додаткового електрону в поліпептидних білкових структурах. Показана приблизно однакова ефективність електронного транспорту відповідного руху електрону в зоні провідності поліпептидного білкового ланцюжка для її  $\alpha$ -спіральної конформації та  $\beta$ -форми. Вивчені можливості теоретичної інтерпретації спектроскопічних проявів взаємодій з переносом електрону в органічних молекулярних кристалах шляхом спільного розглядання ППТЗ та інтегралів переносу електрону.

#### Основний зміст дисертації опублікований в наступних працях:

1. Петренко А.Н. Спектроскопические исследования межмолекулярного обменно-резонансного взаимодействия. (Обзор) //Журн. прикладной спектроскопии. 1991. Т.55. N2. С.196-206.

2. Петренко А.Н. Анализ данных спектроскопии триплетного возбуждения в кристалле антрацен-тетрацианбензола на основе квантовохимических расчетов межмолекулярного обменно-резонансного взаимодействия //Журн. прикладной спектроскопии. 1990. Т.53. N6. С.1012-1013.

3. Петренко А.Н. Применение асимптотического подхода для расчета интегралов переноса триплетного возбуждения в кристалле 1,4 - дибромнафталина //Оптика и спектроскопия. 1993. Т.74. N6. С.1115-1115.

4. Petrenko A.N. Triplet transfer integrals for modeling of magnetic resonance spectra of excited triplet states of organic molecular aggregates and crystals // In: Magnetic resonance and related phenomena. Kazan. 1994. P.255.

5. Петренко А.Н. Межмолекулярные интегралы переноса триплетного возбуждения в кристалле 1,4 - дихлорбензола //Журн. прикладной спектроскопии. 1994. Т.60. N1-2. С.57-60.

6. Петренко А.Н. Интегралы переноса триплетного возбуждения в линейных молекулярных кристаллах //Физика твердого тела. 1994. Т.36. N6. С.1784-1787.

7. Petrenko A.N., Avdeenko A.A. Triplet transfer integrals in organic molecular crystals //In: Proc. of the international school-conference "Electronic processes in organic materials" (ISEPOM'95). Kiev. 1995. P.35.

8. Петренко А.Н., Счастнев П.В. Анализ и расчеты обменного взаимодействия с переносом возбуждения в приближении Хартри-Фока. Атом-атомные взаимодействия. //Журн. структурной химии. 1982. Т.23. N1. С.22-28.

9. Петренко А.Н., Авдеев В.И., Счастнев П.В. Эффекты асимптотики в расчетах обменных взаимодействий с переносом триплетных возбуждений. Модельная система этилен-этилен. //Журн.

структурной химии. 1983. Т.24. N6. .21-25.

10. Петренко А.Н. Квантовохимические расчеты межмолекулярных обменных взаимодействий с переносом электронного возбуждения в приближении Хартри-Фока. //В сб. Тез. докл. Девятого Всесоюзного совещания по квантовой химии. Черногоровка. 1985. С.104.

11. Петренко А.Н. Влияние асимптотики базисных орбиталей на результаты расчетов межмолекулярного обменно-резонансного взаимодействия. //Теор. и экспериментальная химия. 1991. Т.27. N1. С.16-19.

12. Петренко А.Н., Авдеев В.И., Счастнев П.В. Квантовохимические расчеты прямых обменных взаимодействий в кристаллах азотокисных радикалов. //В сб. Тез. докл. Первой Всесоюзной конф. по квантовой химии твердого тела. Ленинград. 1982. С.45-46

13. Петренко А.Н., Авдеев В.И., Счастнев П.В. Обменное взаимодействие азотокисных радикалов в парном орбитальном приближении. //Журн. структурной химии. 1983. Т.24. N6. С.15-20.

14. Petrenko A.N. Influence of halogene atoms on triplet transfer integrals between halogene substituted aromatic molecules //In: Abstr. of 12-th Conference IUPAC on Physical Organic Chemistry. Padova. 1994. P.71.

15. Петренко А.Н. Квантовохимические расчеты обменно-резонансных взаимодействий галогензамещенных ароматических молекул. //Химическая физика. 1994. Т.13. N6. С.65-68.

16. Петренко А.Н. Асимптотический расчет межмолекулярных обменно-резонансных взаимодействий //Журн. физической химии. 1991. Т.65. Вып.6. С.1640-1642.

17. Петренко А.Н. Анализ пространственной делокализации возбужденных электронных состояний карбонильной группы //Журн. физической химии. 1991. Т.65. Вып.5. С.1362-1364.

18. Петренко А.Н., Авдеев А.А. Модельные расчеты интегралов переноса триплетного возбуждения в кристалле 4,4' дихлорбензофенона //В сб. Тез. докл. международной научн. конф. "Физика и химия органических люминофоров'95". Харьков. 1995. С.173.

19. Петренко А.Н. Квантовохимическая оценка обменно-резонансного интеграла в кристалле бензофенона. //Журн. структурной химии. 1992. Т.33. N2. С.166-167.

20. Петренко А.Н. Потенциалы парного межмолекулярного обменно-резонансного взаимодействия: антрацен( ${}^3\pi\pi^*$ ) - антрацен, феназин( ${}^3\pi\pi^*$ ) - феназин. // Химическая физика. 1995. Т.14. N7. С.38-40.

21. Petrenko A.N. The calculation of exchange triplet excitation

transfer integrals between large organic molecules // В сб. Тез. докл. международной науч. конф. "Физика и химия органических люминофоров '95". Харьков. 1995. С.155.

22. Петренко А.Н., Кинчаков В.С. Суперобменные взаимодействия с переносом триплетного возбуждения в изотопически смешанных кристаллах нафталина и антрацена. // Химическая физика. 1990. Т.9. N9. С.1292-1294.

23. Петренко А.Н., Счастнев П.В. Влияние зарядового состояния и затухания волновой функции на величины межмолекулярных резонансных интегралов. // Журн. структурной химии. 1983. Т.24. N6. С.15-20.

24. Петренко А.Н. Квантовохимические расчеты резонансных интегралов в полипептидных цепочках. // Журн. структурной химии. 1993. Т.34. N2. С.168-170.

25. Петренко А.Н. Асимптотический расчет межмолекулярных резонансных интегралов в димерах формамида. // Химическая физика. 1994. Т.13. N6. С.61-64.

26. Петренко А.Н. Интегралы переноса для моделирования спектра электрооптического поглощения кристалла антрацена. // Журн. прикладной спектроскопии. 1992. Т.57. N3. С.348-350

27. Петренко А.Н. Сопоставление спектроскопического и квантовохимических резонансных интегралов в анионе димера антрацена в связи с его строением. // Химическая физика. 1992. Т.11. N9. С.1189-1191.

28. Петренко А.Н. Резонансные интегралы для димеров тетрацианхинодиметана. // Химическая физика. 1992. Т.11. N4. С.483-485.

Petrenko A.N. Electronic theory exchange transfer parameters of molecular periodic structures with the weak interaction of fragments.

The thesis is submitted for the degree of Doctor of Physical-Mathematical Sciences on speciality 01.04.10 - Physics of semiconductors and dielectrics, Technological University of Podolia, Khmelnitskii, 1996.

Given thesis contains theoretical researches of exchange transfer parameters - electronic excitation energy transfer parameters and electron transfer parameters in real crystal and model structures of organic semiconductors and dielectrics.

The oriented to computer possibilities theory of exchange electronic excitation energy transfer parameters in molecular periodic structures of organic semiconductors and dielectrics with the weak interaction of molecules-fragments were worked.

The systematical calculations of exchange transfer parameters in real crystal and model structures, and the analysis of more experimental data were made.

The thesis results are used as theoretical basis for experimental

investigation of spectroscopic manifestations of exchange transfer parameters, physics of charge transfer and exchange-resonance electronic energy transfer in organic semiconductors and dielectrics.

Петренко А.Н. Обменные параметры переноса электронной теории молекулярных периодических структур со слабым взаимодействием фрагментов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, Технологический университет Подолья, Хмельницкий, 1996.

Защищается 28 научных работ, которые содержат теоретические исследования обменных параметров переноса - электронного возбуждения и электрона в реальных кристаллических и модельных структурах органических полупроводников и диэлектриков, характеризующихся слабым взаимодействием молекул-фрагментов.

Разработана ориентированная на использование сравнительно ограниченных вычислительных ресурсов теория обменных параметров переноса электронного возбуждения в молекулярных периодических структурах органических полупроводников и диэлектриков, характеризующихся слабым взаимодействием молекул-фрагментов. Проведены систематические расчеты обменных параметров переноса электронного возбуждения, а также обменных параметров переноса электрона в реальных кристаллических и модельных структурах. Проведен на этой основе анализ многочисленных экспериментальных данных.

Результаты работы используются в качестве теоретического обеспечения экспериментальных исследований спектроскопических проявлений обменных параметров переноса, физики переноса заряда и энергии электронного возбуждения по обменно-резонансному механизму в органических полупроводниках и диэлектриках.

#### Ключові слова.

Органічні напівпровідники і діелектрики, молекулярні періодичні структури, молекули-фрагменти, слабка взаємодія, електронна теорія, перенос електрону, перенос енергії електронного збудження, обмінно-резонансний механізм переносу, обмінні параметри (інтеграли) переносу, квантовомеханічні розрахунки обмінних параметрів переносу.





ТУП. Замовлення 11. Тираж 100. 1997

440339

AB 36.762