



**International Science Group**

**ISG-KONF.COM**

**XXIII  
INTERNATIONAL SCIENTIFIC  
AND PRACTICAL CONFERENCE  
"THEORETICAL AND SCIENCE BASES  
OF ACTUAL TASKS"**

**Lisbon, Portugal  
June 14 - 17, 2022**

**ISBN 979-8-88680-833-9**

**DOI 10.46299/ISG.2022.1.23**

# **THEORETICAL AND SCIENCE BASES OF ACTUAL TASKS**

Proceedings of the XXIII International Scientific and Practical Conference

Lisbon, Portugal  
June 14 – 17, 2022

**UDC 01.1**

The XXIII International Scientific and Practical Conference «Theoretical and science bases of actual tasks», June 14 – 17, 2022, Lisbon, Portugal. 703 p.

**ISBN – 979-8-88680-833-9**

**DOI – 10.46299/ISG.2022.1.23**

**EDITORIAL BOARD**

|   |  |
|---|--|
| <u>Pluzhnik Elena</u>                       | Professor of the Department of Criminal Law and Criminology<br>Odessa State University of Internal Affairs Candidate of Law,<br>Associate Professor  |
| <u>Liubchych Anna</u>                       | Scientific and Research Institute of Providing Legal Framework for<br>the Innovative Development National Academy of Law Sciences of<br>Ukraine, Kharkiv, Ukraine, Scientific secretary of Institute |
| <u>Liudmyla Polyvana</u>                    | Department of Accounting and Auditing Kharkiv<br>National Technical University of Agriculture named after Petr<br>Vasilenko, Ukraine   |
| <u>Mushenyk Iryna</u>                       | Candidate of Economic Sciences, Associate Professor of<br>Mathematical Disciplines, Informatics and Modeling. Podolsk State<br>Agrarian Technical University   |
| <u>Oleksandra Kovalevska</u>                | Dnipropetrovsk State University of Internal Affairs<br>Dnipro, Ukraine   |
| <u>Prudka Liudmyla</u>                      | Odessa State University of Internal Affairs,<br>Associate Professor of Criminology and Psychology Department   |
| <u>Slabkyi Hennadii</u>                     | Doctor of Medical Sciences, Head of the Department of Health<br>Sciences, Uzhhorod National University.  |
| <u>Marchenko Dmytro</u>                     | PhD, Associate Professor, Lecturer, Deputy Dean on Academic<br>Affairs Faculty of Engineering and Energy   |
| <u>Harchenko Roman</u>                      | Candidate of Technical Sciences, specialty 05.22.20 - operation and<br>repair of vehicles.   |
| <u>Belei Svitlana</u>                       | Ph.D., Associate Professor, Department of Economics and Security<br>of Enterprise  |
| <u>Lidiya Parashchuk</u>                    | PhD in specialty 05.17.11 "Technology of refractory non-metallic<br>materials"   |
| <u>Kanyovska Lyudmila<br/>Volodymyrivna</u> | Associate Professor of the Department of Internal Medicine   |
| <u>Levon Mariia</u>                         | Candidate of Medical Sciences, Associate Professor, Scientific<br>direction - morphology of the human digestive system   |
| <u>Hubal Halyna<br/>Mykolaiivna</u>         | Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor   |

## МЕХАНІЗМИ РЕЛАКСАЦІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ЗБУДЖЕННЯ ТРИАЗИДОПІРІМІДИНУ

**Кондратенко Петро Олексійович**

Доктор фізико-математичних наук, професор.  
Професор кафедри загальної та прикладної фізики.  
Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна

**Сакун Тетяна Миколаївна**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент.  
Доцент кафедри загальної та прикладної фізики.  
Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна

### Вступ

Поведінка молекул в високозбуджених станах є актуальною фундаментальною проблемою сучасної фізики і техніки. До цього часу вважалось, що неухильно працюють закони фотохімії і, зокрема, четвертий закон, який гласить, що в переважній більшості фотохімічних процесів, які протікають в розчинах органічних молекул, беруть участь лише збуджені в  $S_1$  чи  $T_1$  стан молекули [1].

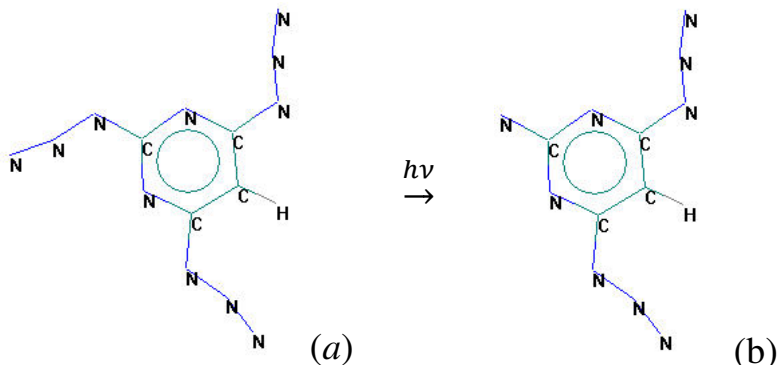
Довгий час вважалось, що так і повинно бути, оскільки релаксаційні процеси здебільшого є швидкими і нерівноважними, а всі можливі рівноважні процеси можуть відбуватись лише за участю  $S_1$  чи  $T_1$  станів молекули. І це незважаючи на те, що факт вицвітання барвників на тканинах під дією сонячного випромінювання загальновідомий. Згодом з'явилися численні експериментальні дані, які показують, що процеси релаксації збудження не заважають протіканню важливих для науки і практики процесів у високозбуджених станах: генерації носіїв струму, фотохімічних та радіаційно-хімічних процесів тощо.

В дослідженнях фотохімічних процесів в метиленовому голубому та резаурині, проведених авторами в [2,3], показано, що барвник не має фотохімічної активності в довгохвильовій смузі поглинання ( $\lambda = 667$  нм) при низьких інтенсивностях збудження, проте має фотохімічну активність при високих інтенсивностях (двоквантові процеси) світла видимого діапазону, або при довільних інтенсивностях в ультрафіолетовій області спектру ( $\lambda \leq 330$  нм). Отже, фотохімічні перетворення молекул здійснюються у високозбудженому стані.

Відома і інша група процесів, яка виявилась при дослідженні спектральної чутливості процесів фотодисоціації азидів барвника малахітового зеленого [1, 4]. В цьому випадку виявилось, що опромінювання розчину вказаних азидів монохроматичним світлом з області довгохвильової смуги поглинання квантовий вихід фотодисоціації не перевищував 0,01, в той час як при опромінюванні світлом з  $\lambda < \lambda_{кр}$  ( $\lambda_{кр} = 350$  нм – критична величина довжини хвилі опромінювання) квантовий вихід значно зростає (майже до одиниці при низьких температурах). Дослідження фотохімічних властивостей ряду молекулярних

систем [2-4] показало, що у всіх молекулах відбуваються ці процеси у високозбуджених станах. Таким чином було доведено існування квазірівноважних процесів релаксації електронного збудження молекул.

В даній роботі продовжені дослідження квазірівноважних процесів електронної релаксації з високозбуджених станів в молекулі триазидопіримідину (ТАП) (а):



### Енергетична структура молекули триазидопіримідину

Спектр поглинання вільних молекул ТАП наведено на рис. 1.

Даний тип молекул характеризується симетрією  $C_h$  і має три азидогрупи, кожна з яких має можливість дисоціювати з виділенням молекулярного азоту. При цьому створиться нітрен – молекула з одинарним C-N- зв'язком і двома незв'язаними молекулярними орбіталями (МО), локалізованими на атомі азоту (молекула (b)). На цих МО локалізовані по одному електрону, внаслідок чого основним станом нітрєну є триплетний стан.

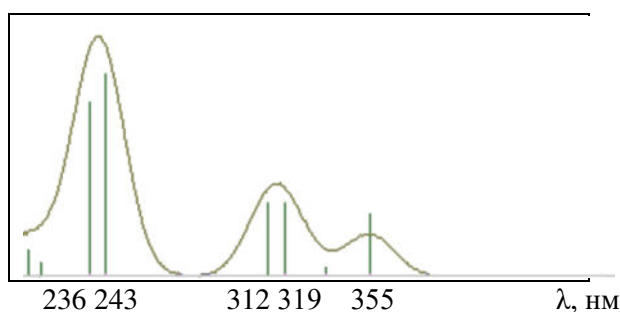


Рис. 1. Спектр поглинання триазидопіримідину. Вертикальні лінії – розраховані положення і сили осцилятора квантових переходів.

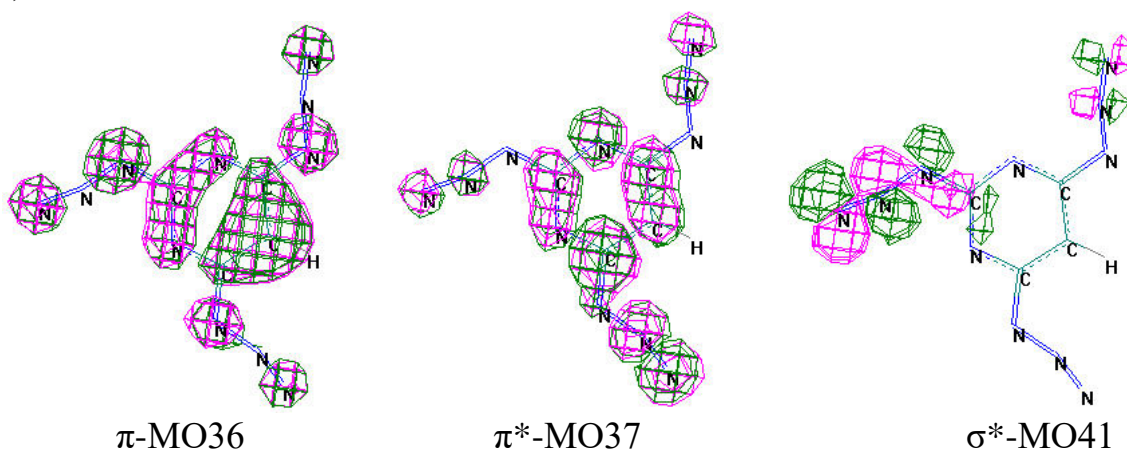
Дослідження енергетичної структури молекули ТАП проведено з використанням напівемпіричного квантовомеханічного методу розрахунку MNDO, створеного групою авторів [6] для розрахунку молекул, що містять елементи першого і другого рядів періодичної таблиці. Цей метод дозволяє розрахувати енергетичну структуру молекули, вигляд молекулярних орбіталей для кожного стану молекули і силу осцилятора квантового переходу. Для проведення розрахунку в нашому випадку враховано 36 повністю заповнених МО. При проведенні розрахунків збуджених станів врахована конфігураційна взаємодія між 12 заповненими і 12 вільними МО.



Таблиця 1. Параметри збудження молекули ТАП з основної геометричної конфігурації

| Перехід   | Номери МО       | Сила осцилятора | Віднесення                 | $\Delta E$ , eV |
|-----------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| S1        | 34,35,36→39     | 0.0001          | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,6252          |
| S2        | 34,36→41        | 0.0002          | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,9194          |
| S3        | 35,36→40        | 0.0001          | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,9605          |
| <b>S4</b> | <b>36→37</b>    | <b>0.2266</b>   | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 3,4896          |
| S5        | 35→37, 36→38    | 0.0384          | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 3,6923          |
| T1        | 36 →37, 38      |                 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 2,0001          |
| T2        | 34,35,36→39     |                 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,3089          |
| T3        | 36→38           |                 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 2,3912          |
| T4        | 36→42           |                 | $\pi \rightarrow \pi^*$    | 2,5569          |
| <b>T5</b> | <b>34,36→41</b> |                 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,6240          |
| T6        | 35,36→40        |                 | $\pi \rightarrow \sigma^*$ | 2,6715          |

В таблиці 1 наведені отримані результати розрахунків. Початком відліку вибрана енергія зв'язку електронів, локалізованих на 36 МО, з молекулою ТАП. З таблиці видно, що структура молекули зумовлює той факт, що енергетичні рівні збуджених станів виступають трійками. При цьому три нижні синглетні квантові переходи представлені  $\pi \rightarrow \sigma^*$  переходами (на МО №№ 39, 40 і 41), за якими слідують  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходи. Зрозуміло, що велику силу осцилятора можна очікувати лише для  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів. При цьому найбільшу силу осцилятора має квантовий перехід між верхньою зайнятою МО (№36) і нижньою вільною МО (№37).



Триpletні  $\pi \rightarrow \pi^*$  і  $\pi \rightarrow \sigma^*$  квантові переходи перемішані, проте теж виступають трійками. В [1-4] показано, що процеси дисоціації молекули на фрагменти можливі виключно з  $\pi\sigma^*$ - станів. Отже, один з tripletних станів  $T_2$ ,  $T_5$  чи  $T_6$  буде відповідальним за дисоціацію азидогрупи при збудженні молекули ТАП:  $T_2$  в положенні 5,  $T_5$  в положенні 1,  $T_6$  в положенні 3 (нумерація по кільцю за годинниковою стрілкою). В даній роботі досліджується дисоціація азидогрупи в положенні 1. Тому тут зображена  $\sigma^*$ -МО41. Енергетична структура молекули для цього випадку наведена на рис.2.

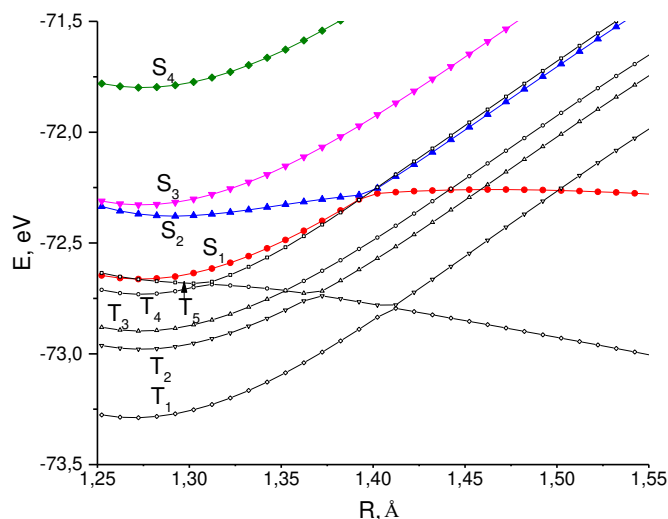


Рис. 2. Енергетична діаграма молекули триазидопірімідину.

### Процеси дисоціації азидогрупи

На рис. 2 наведена енергетична діаграма молекули ТАП, з якої випливає, що дисоціативними станами є стани  $T_5$  і  $S_2$ . При цьому видовження N-N-зв'язку приводить до перетину на відстані 1,72 Å основного  $S_0$ -стану зі станом  $T_5$ , в той час як стан  $S_2$  перетинається з основним станом на відстані 2,06 Å. Отже, дисоціація молекули зі стану  $T_5$  спричинить появу нітрена в основному триплетному стані, в той час як дисоціація з  $S_2$ -стану приведе до створення нітрена в збудженому синглетному стані. При цьому дисоціація зі стану  $T_5$  відбувається без бар'єра, в той час як для дисоціації зі стану  $S_2$  необхідно подолати бар'єр висотою 0,12 еВ. Звичайно, при кімнатній температурі це не суттєва величина, проте, вона дещо сповільнить можливість дисоціації зі стану  $S_2$ . З іншого боку, процес  $S_2 \rightarrow S_1$  відбувається настільки швидко, що зробить неймовірним процес дисоціації зі стану  $S_2$ . Далі, стани  $S_1$  і  $T_5$  мають практично одну і ту ж енергію, внаслідок чого інтерконверсія  $S_1 \rightarrow T_5$  відбудеться надзвичайно швидко. Як наслідок, процес дисоціації азидогрупи в положенні 1 ТАП може відбутись лише зі стану  $T_5$ .

### Висновки

На підставі теоретичних досліджень і аналізу експериментально отриманих даних щодо фотохімічної активності молекули триазидопірімідину показано наступне.

1.  $C_h$  симетрія молекули зумовлює той факт, що енергетичні рівні збуджених станів виступають трійками. Серед синглетних станів найнижчу енергію мають перші три  $\pi\sigma^*$ -стани. Серед триплетних станів енергетичні рівні  $\pi\pi^*$ - і  $\pi\sigma^*$ -станів перемішані. За формування спектру поглинання молекули ТАП відповідають квантові переходи в  $\pi\pi^*$ -стани, тому за першу смугу поглинання відповідає квантовий перехід в стан  $S_4$ .

2. Збуджена в  $\pi\pi^*$ -стани молекула швидко релаксує в  $\pi\sigma^*$ -стани, з яких можливе протікання процесів дисоціації молекули. З іншого боку,  $\pi\sigma^*$  конфігурація синглетних станів сприяє швидкій конверсії молекули в триплетні  $\pi\sigma^*$ -стани.

3.  $\pi\sigma^*$ - стани можуть мати потенціальну поверхню дисоціативного характеру. При цьому виявилось, що для протікання дисоціації азидогрупи в положенні 1 серед триплетних  $\pi\sigma^*$ - станів дисоціативним є другий  $\pi\sigma^*$ - стан, тобто стан  $T_5$ , в той час як серед синглетних  $\pi\sigma^*$ - станів стан  $S_2$ .

4. Дисоціативна поверхня при видовженні N-N- зв'язку перетинається з нижніми енергетичними поверхнями, внаслідок чого відбувається передача енергії між станами, що спричинює зниження квантового виходу дисоціації азидогрупи з синглетного стану. В той же час дисоціація зі стану  $T_5$  відбувається нерівноважним процесом, що сприяє високому квантовому виходу дисоціації молекули. Єдиний канал пониження квантового виходу фотодисоціації пов'язаний з перетином станів  $T_5$  і  $T_2$ , оскільки вони характеризуються однотипними квантовими переходами.

5. При дисоціації молекули з синглетного стану утвориться нітрен в збудженому синглетному стані, в той час як при дисоціації з триплетного стану – в основному триплетному стані.

### Список літератури

1. Кондратенко П.О. Фотохімічна дія світла. / (Навчальний посібник) Київ: Видавничо-поліграфічний центр „Київський університет”. - 2005. - 401 с.
2. П.О. Кондратенко, Т.М.Сақун, Ю.М. Лопаткін. Процеси релаксації з високозбуджених станів в молекулярних системах на основі метиленового голубого // Ж. нано- та електронної фізики. – 2012. – т.4, №4. – с. 04022-(1–7).
3. П.О. Кондратенко, Ю.М. Лопаткін, Т.М. Сақун. Квазірівноважні процеси в високозбуджених молекулах резазурину // Журнал нано- та електронної фізики. -2012. - Том 4, № 2. - С. 1-7.
4. P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, T.M. Sakun. Quasi-equilibrium Processes of Relaxation of the Electronic Excitation of the Azidomalachite Green Molecule // Journal of nano-and electronic physics. vol.12 No5, 05002 (7pp) (2020).
5. P.A.Kondratenko, Yu.M.Lopatkin, T.N.Sakun.Sensitization processes in materials based on compounds containing a Xe-O bond // Functional Materials.– 2008. – V.15. – N2. – p.192-197.
6. Dewar, Michael J. S.; Thiel, Walter. MNDO // From Wikipedia, the free encyclopedia