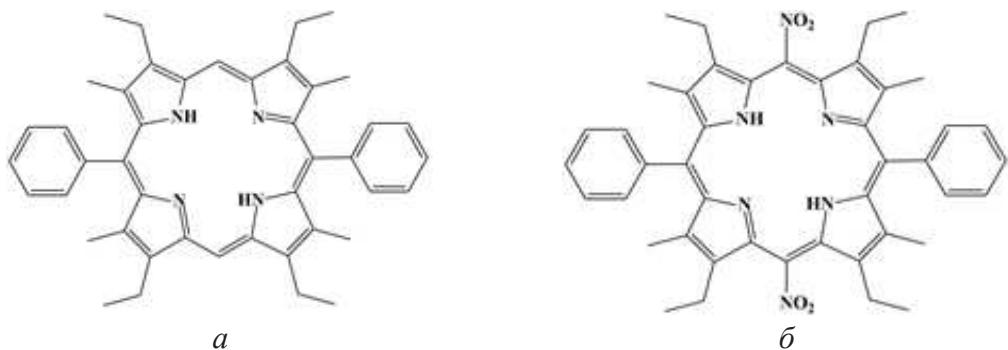


Д.В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
Л.Л. Гладков, проф., д-р физ.-мат. наук (БГАС, г. Минск);
Н.Н. Крук, зав. каф. физики, проф., д-р физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

МЕХАНИЗМЫ УШИРЕНИЯ ПОЛОС В СПЕКТРАХ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ-РОТОРАМИ

Спектры поглощения органических хромофоров в растворах являются неоднородно уширенными вследствие статистического характера формирования сольватных оболочек молекул при растворении, который модулирует энергию их электронных состояний. При этом близкие по строению молекулы с одинаковой архитектурой периферического замещения могут различаться по степени уширения полос поглощения в спектрах. Одной из причин такого различия является то, что влияние заместителей на сопряженную π -электронную систему макрогетероцикла зависит от ориентации периферического заместителя, особенно если существует возможность его вращения.



а – 5,15-дифенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (1);
б – 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфин (2)

Рисунок 1 – Молекулярная структура исследованных соединений

В настоящей работе измерены электронные спектры поглощения двух порфиринов, различающихся архитектурой периферического замещения (рис. 1) и рассчитана молекулярная конформация модельной молекулы 10,20-динитропорфина в основном синглетном S_0 состоянии методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z, реализованном в программном пакете для квантово-химических расчетов «Природа». Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния молекулы, энергии молекулярных орбиталей и

определяли длины связей между скелетными атомами макроцикла. В оптимизированной структуре 10,20-динитропорфина равновесные величины двугранных углов ϕ_5 и ϕ_{15} между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп оказались примерно одинаковыми и составили соответственно $46,1$ и $46,9^\circ$. Ранее нами было показано, что изменение двугранного угла между плоскостью тетрапиррольного макроцикла и нитрогруппы, присоединенной непосредственно к C_m -атому макроцикла, приводит к существенным изменениям в электронной коммуникации в молекуле, в результате чего изменяются энергии электронных переходов и их силы осцилляторов [1]. Поэтому представляло значительный интерес роль вращения двух нитрогрупп, присоединенных к C_m -атомам макроцикла в *транс*-конфигурации, в формирования электронных спектров поглощения и сопоставить полученные результаты с экспериментальными спектрами поглощения 5,15-дифенил-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфина и 5,15-дифенил-10,20-динитро-3,7,13,17-метил-2,8,12,18-этил-порфина (рис. 2).

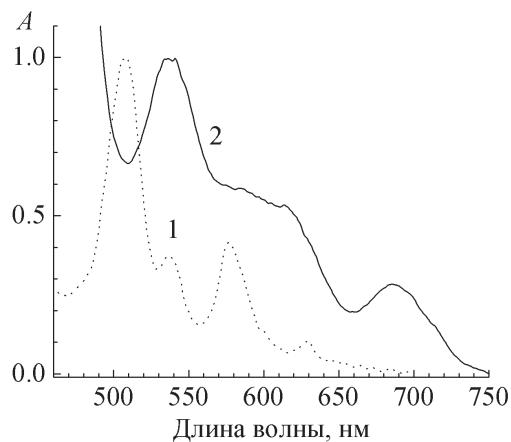


Рисунок 2 – Спектры поглощения порфиринов 1 и 2 в толуоле

Энергии электронных переходов молекулы 10,20-динитропорфина (положения максимумов полос в спектрах поглощения) и их силы осцилляторов при варьировании двугранных углов между плоскостью тетрапиррольного макроцикла и плоскостями нитрогрупп рассчитаны с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S. При расчете молекулярную конформацию тетрапиррольного макроцикла оставляли неизменной, и изменяли только величины двугранных углов ϕ_5 и ϕ_{15} . Результаты расчетов представлены в таблицах 1–4, в которых выделены значения, полученные при равновесном значении одного из двугранных углов. Значения, рассчитанные при величинах двугранного угла ϕ_{15} в диапазоне от 90 до 180° в таблицах 1–4 не приведены, так как практически совпадают со значениями, рассчитанными при величинах

двуугранного угла ϕ_{15} в диапазоне от 0 до 90° , т.е. значения симметричны относительно угла 90° (аналогично представленной зависимости для угла ϕ_5).

Таблица 1 – Положение максимума $Q_x(0,0)$ электронного перехода в зависимости от двуугранных углов ϕ_5 и ϕ_{15} между плоскостями макроцикла и нитрогрупп

$\phi_5, ^\circ$	$\phi_{15}, ^\circ$				
	0	30	46	60	90
0	796.6	766.8	749.7	736.8	721.0
30	766.0	738.9	723.9	712.8	698.9
46	748.9	723.8	710.5	701.0	689.0
60	736.7	713.3	701.4	693.1	682.7
90	720.6	699.2	689.1	682.5	674.0
120	737.5	714.3	702.4	694.2	683.9
160	780.7	752.3	736.3	724.4	709.6
180	796.7	766.8	749.7	736.8	721.0

Таблица 2 – Положение максимума $Q_y(0,0)$ электронного перехода в зависимости от двуугранных углов ϕ_5 и ϕ_{15} между плоскостями макроцикла и нитрогрупп

$\phi_5, ^\circ$	$\phi_{15}, ^\circ$				
	0	30	46	60	90
0	643.4	635.3	629.4	623.3	612.0
30	635.0	629.2	625.1	620.3	609.6
46	629.2	625.1	622.4	618.5	608.3
60	623.3	620.5	618.7	615.6	605.6
90	611.8	609.6	608.2	605.4	594.4
120	623.1	620.3	618.7	615.6	605.8
160	639.4	632.6	627.7	622.3	611.5
180	643.3	635.2	629.4	623.2	612.0

Таблица 3 – Сила осциллятора $Q_x(0,0)$ электронного перехода в зависимости от двуугранных углов ϕ_5 и ϕ_{15} между плоскостями макроцикла и нитрогрупп

$\phi_5, ^\circ$	$\phi_{15}, ^\circ$				
	0	30	46	60	90
0	796.6	766.8	749.7	736.8	721.0
30	766.0	738.9	723.9	712.8	698.9
46	748.9	723.8	710.5	701.0	689.0
60	736.7	713.3	701.4	693.1	682.7
90	720.6	699.2	689.1	682.5	674.0
120	737.5	714.3	702.4	694.2	683.9
160	780.7	752.3	736.3	724.4	709.6
180	796.7	766.8	749.7	736.8	721.0

Таблица 4 – Сила осциллятора $Q_y(0,0)$ электронного перехода в зависимости от двугранных углов φ_5 и φ_{15} между плоскостями макроцикла и нитрогрупп

$\varphi_5, {}^\circ$	$\varphi_{15}, {}^\circ$				
	0	30	46	60	90
0	643.4	635.3	629.4	623.3	612.0
30	635.0	629.2	625.1	620.3	609.6
46	629.2	625.1	622.4	618.5	608.3
60	623.3	620.5	618.7	615.6	605.6
90	611.8	609.6	608.2	605.4	594.4
120	623.1	620.3	618.7	615.6	605.8
160	639.4	632.6	627.7	622.3	611.5
180	643.3	635.2	629.4	623.2	612.0

Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на существенную зависимость формы спектров поглощения от двугранных углов между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладков Л.Л., Крук Н.Н. Спектральные проявления модуляции энергии электронных орбиталей макроцикла порфина при вращении NO_2 -заместителя // Журн. прикл. спектр. – 2024. – Т. 91. – № 5. – С. 623–629.

УДК 004.4-048 (075.8)

Н.А. Жиляк, доц. (БГТУ, г. Минск)

ЯЗЫК JAVASCRIPT ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СХЕМ НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМОВ ОПТИМИЗАЦИИ

Век цифровых технологий требует от нас постоянного улучшения и оптимизации вычислительных процессов. Одним из ключевых аспектов в этой области является проектирование вычислительных схем, которые могут эффективно выполнять определенные задачи. В данной статье мы рассмотрим основные принципы проектирования вычислительных схем, методы оптимизации и их применение в различных областях [1, 2].

Представим некоторые этапы проектирования вычислительных схем:

1. Определение задачи. Проектирование вычислительной схемы начинается с четкого определения задачи. Это может быть как простая логическая функция, так и сложные алгоритмы обработки данных. На этом этапе важно учитывать требования к производительности, надежности и энергопотреблению.

2. Выбор архитектуры. Существует множество архитектур для