

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

УДК 539.194+544.15



До захисту допускаю

Завідувач кафедри

« 16 » травня 2025 р. д. х. н., проф. О. І. Коробов

**DFT РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ
МЕТИЛОВОГО ПОМАРАНЧЕВОГО**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

ТЕСЛЮК АЛІНИ ЮРІЇВНИ



Науковий керівник

д. х. н. професор

Володимир ІВАНОВ

ХАРКІВ 2025

РЕФЕРАТ

Дана кваліфікаційна робота є розрахунковою, містить 41 сторінку, 2 розділи, 16 рисунків, 3 таблиці та 33 літературних джерела.

Метою даної роботи є провести розрахунки спектрів таутомерних форм метилового помаранчевого за допомогою DFT розрахунків.

Аналіз проводився за допомогою квантово-хімічних розрахунків з використанням методу теорії функціоналу густини (DFT) та часово-залежної теорії DFT – TD-DFT. Було використано функціонали B3LYP та CAM-B3LYP. Розрахунки проводились в базисі cc-pVDZ.

У першій частині роботи були розглянуті загальні відомості про метиловий помаранчевий, його властивості та галузі використання. Також приділено увагу методам розв'язку рівняння Шредингера та перевагам методу теорії функціоналу густини (DFT) для розрахунків спектрів поглинання метилового помаранчевого.

В розрахунковій частині приділено увагу таутомерним формам метилового помаранчевого, оптимізовано їх геометрії. Для депротонованих форм було проведено розрахунки зарядів на атомах, для протонованих форм були розраховані значення відносних енергій. Для обраних структур проведено розрахунок електронно-збуджених станів. Для депротонованих та протонованих форм розраховані довжини хвиль поглинання, їх співставлення із експериментальними значеннями.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК, МЕТИЛОВИЙ ПОМАРАНЧЕВИЙ, СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ, ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛУ ГУСТИНИ.

ABSTRACT

This work is calculated, contains 41 pages, 2 chapters, 16 pictures, 3 tables and 33 sources.

The purpose of this work is to calculate the spectra of tautomeric forms of methyl orange using DFT calculations. The analysis was carried out using quantum chemical calculations using the Density Functional Theory (DFT) and time dependent DFT theory (TD-DFT). The cc-pVDZ basis set has been used.

The first part of this paper reviewed general information about methyl orange, its properties and areas of use. Attention was also paid to methods for solving the Schrödinger equation and the advantages of the density functional theory (DFT) method for calculating the absorption spectra of methyl orange.

In the calculation part, attention was paid to tautomeric forms of methyl orange, their geometries were optimized. For deprotonated forms, calculations of charges on atoms were performed, for protonated forms, relative energy values were calculated. For selected structures, calculations of electronically excited states were performed. For deprotonated and protonated forms, absorption wavelengths were calculated and compared with experimental values.

KEY WORDS: QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION, METHYL ORANGE, ABSORPTION SPECTRA, DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	8
1.1. Метилловий помаранчевий.....	8
1.2 Методи розв'язку рівняння Шредінгера.....	14
1.2.1 Метод Гартрі-Фока	15
1.2.2 Багаточасткова теорія збурень	16
1.2.3 Теорія функціонала густини	17
2. РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА.....	22
2.1 Форми метилового помаранчевого	22
2.2 Методика розрахунків	24
2.3 Геометрія основного стану	25
2.4 Зарядовий розподіл в основному стані.....	27
2.5 Розрахунок значень відносних енергій для протонованих форм.....	31
2.6 Розрахунок електронно збуджених станів	32
2.7 Порівняльний аналіз розрахованих та експериментальних даних	34
ВИСНОВКИ.....	37
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	38

ВСТУП

У сучасній хімії та матеріалознавстві методи квантової хімії відіграють ключову роль у розумінні молекулярної взаємодії та поведінки речовин на різних поверхнях і в різних середовищах.

Так, одним із потужних інструментів у цій галузі є теорія функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT), що дозволяє моделювати електронні структури молекул з високою точністю і розраховувати спектральні характеристики з урахуванням взаємодій на молекулярному та атомному рівнях. За допомогою DFT можна досліджувати спектри молекул в різних умовах, включаючи взаємодію з функціоналізованими поверхнями, що є важливим завданням для молекулярного дизайну нових матеріалів з заданими властивостями. [1, 2, 4]

Метилловий помаранчевий (Methyl Orange, MO) – органічний барвник, який активно застосовується в різних галузях, від аналітичної хімії до матеріалознавства. Його спектральні характеристики роблять його цінним індикатором для оцінки кислотно-основних властивостей середовищ.

У кислому середовищі він набуває червоного кольору, тоді як у лужному — жовтого, що зумовлено протонуванням азогрупи та зміною електронної структури молекули. Ця особливість робить МО незамінним у титриметричному аналізі, особливо при титруванні сильних кислот із слабкими основами.

Також метилоранж широко застосовується в текстильній промисловості як барвник, завдяки своїй високій фарбувальній здатності та стійкості до впливу світла та температури. Він здатен міцно зв'язуватися з волокнами, особливо з натуральними тканинами, такими як бавовна і шовк. Але використання МО в текстильній промисловості пов'язане з екологічними проблемами. [3,4]

У процесі фарбування значна частина барвника не фіксується на волокні та потрапляє у стічні води. Метилловий помаранчевий стійкий до біологічного розкладання, що призводить до накопичення органічних забруднювачів у водних екосистемах. Тому вивчення поведінки МО у водному середовищі та розробка методів його видалення з промислових залишків, у тому числі із застосуванням фотокаталізу та адсорбції, є актуальним для вивчення. Методи видалення барвників на основі метилового помаранчевого із води включають передові процеси окислення,

фотокаталітичну деградацію, ультрафільтрацію, електрохімічну деградацію, хімічну флокуляцію і т. д. [3]

Однак недоліками вищезгаданих методами є складна експлуатація, висока вартість використання та витрати часу. Тому зараз виникає потреба в створенні нових методів видалення токсичних барвників.

Метилловий помаранчевий використовують як модель [4,5] для різних цілей, особливу увагу приділяють вивченню механізмів його адсорбції на поверхні адсорбенту саме завдяки методу теорії функціоналу густини. Тож DFT розрахунки спектрів поглинання метилового помаранчевого дозволяють глибше зрозуміти його взаємодію з різними речовинами в різних середовищах, що сприяє розробці нових ефективних технологій очищення. [3]

Протонування метилового помаранчевого призводить до значного червоного зміщення у спектрі поглинання, що пов'язано зі змінами в природі електронних переходів та зменшенням енергетичного розриву між HOMO (highest occupied molecular orbital) та LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). [6] Ці зміни мають важливе значення для розробки сенсорів та фотокаталітичних систем, де МО використовується для оцінки ефективності процесів очищення від органічних забруднювачів.

Таким чином, проведення DFT розрахунків для метилового помаранчевого є актуальним, подальші розрахунки сприятимуть більш глибокому розумінню його електронних та спектральних властивостей, а також дає можливість розширити його застосування у різних галузях. Подальші дослідження в цьому питанні можуть призвести до розробки нових функціональних матеріалів та технологій, що ґрунтуються на властивостях метилоранжу.

DFT, є ефективним для розрахунку спектрів електронного поглинання, аналізу природи збуджених станів, а також для моделювання впливу різних факторів. Такі розрахунки допомагають інтерпретувати експериментальні спектральні дані, а також сприяють розробці нових матеріалів.

Але, незважаючи на те що метилловий помаранчевий добре відомий, на сьогоднішній день не існує теоретичної роботи, в якій було б досліджено в деталях його електронну будову та збудження різних протолітичних форм метилоранжу.

Таки чином, за мету у даній роботі нами було поставлено провести TD-DFT розрахунки спектрів таутомерних форм метилового помаранчевого.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Метилловий помаранчевий

Метилловий помаранчевий або метилоранж (МО), є органічною сполукою з хімічною формулою $C_{14}H_{14}N_3NaSO_3$, відноситься до групи азобарвників. Це один із найвідоміших барвників із класу азосполук, які характеризуються наявністю азогрупи ($-N=N-$), що забезпечує інтенсивне забарвлення і визначає його спектральні властивості. Завдяки цьому метилловий помаранчевий набув широкого використання в різних галузях, включаючи аналітичну хімію, як кислотно-основний індикатор, біологічні дослідження, фармацевтику [12] та матеріалознавство.

Властивості метилового помаранчевого дозволяють використовувати його як сенсibilізатор і кислотно-основний індикатор, що зумовлює актуальність його дослідження на молекулярному рівні, зокрема в умовах адсорбції на поверхнях функціоналізованих наноматеріалів. [1]

Молекула метилового помаранчевого має лінійну структуру, що складається з таких основних компонент: бензенові кільця, які з'єднані через азогрупу ($-N=N-$), сульфонову групу ($-SO_3^-$) і діметіламіногрупу (Рис. 1.1).

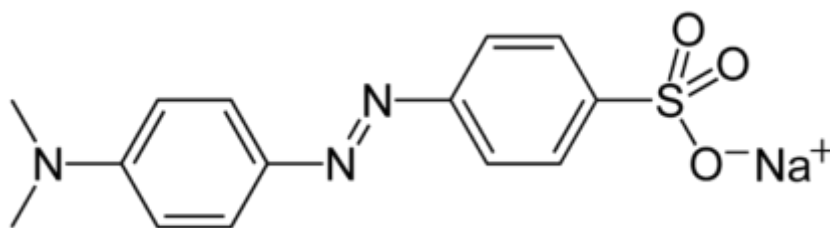


Рисунок 1.1.— Молекула метилового помаранчевого

Ця структура має такі особливості: [8]

1. Азогрупа ($-N=N-$): Забезпечує специфічне забарвлення молекули завдяки електронній делокалізації. Сполуки, що містять в своїй структурі групу $-N=N-$, характеризуються переходами π -орбіталей групи у збуджений стан, що і обумовлює інтенсивне поглинання у видимій області спектра.
2. Сульфонова група ($-SO_3^-$): Наявність даної групи впливає на полярність молекули та полегшує адсорбцію, через сильний електронно-акцепторний ефект.
3. Диметиламіногрупа: Саме ця група дає можливість використовувати метиловий помаранчевий як кислотно-основний індикатор, який змінює своє забарвлення залежно від рН середовища. Це можна пояснити тим, що аміногрупа може існувати у двох формах, протонованій та депротонованій, залежно від рН середовища.

В розчинах метиловий помаранчевий може існувати в декількох формах. В депротонованій формі як натрієва сіль, яка також може дисоціювати в лужному або нейтральному середовищі середовищі.

У кислому ж середовищі метиловий помаранчевий може протонуватись. Протонування може відбуватись трьома різними варіантами. Наприклад по кожному з Нітрогенів у азогрупі, а також МО може протонуватись по диметиламіногрупі, [23] але така форма зазвичай не розглядається в наукових роботах через те, що при варіанті коли протон локалізується на атомі Нітрогену диметиламіногрупи, то ця група «відчипляється» від ланцюгу спряження і енергія системи різко зростає. Тому ця структура не цікава для досліджень. Детальніше форми в яких може існувати метиловий помаранчевий буде розглянуто в розрахунковій частині даної кваліфікаційної роботи.

Як кислотно-основний індикатор, метилоранж набув своєї розповсюдженості завдяки точній і видимій різниці у кольорах розчинів з різними значеннями рН, що зумовлено зміною його молекулярної структури в результаті протонування чи депротоонування. Зміна кольору пояснюється зміною електронної структури молекули під впливом рН, що впливає на природу π -електронів у хромофорній частині молекули. Протонування азогрупи у кислому середовищі викликає зміщення електронної густини, що призводить до абсорбції світла у видимій області спектра на довжинах хвиль, які відповідають червоному кольору. У лужному середовищі депротонована

форма має іншу електронну конфігурацію, що викликає абсорбцію світла на довжинах хвиль, характерних для жовтого кольору (Рис. 1.2).



Рисунок 1.2.— Розчини метилового помаранчевого при різних значеннях рН

Так, в розчині, кислотність якого зменшується, метилоранж змінює своє забарвлення з червоного в помаранчевий, а потім від помаранчевого – в жовтий, у лужному середовищі. Червоного кольору розчин набуває при значеннях рН нижчих ніж 3 (протонована форма), а жовтого при рН вище ніж 4.5 (депротонована форма). Значення рКа для метилового помаранчевого у воді при температурі 25 °С становить 3,47. [20]

Спектр поглинання метилового помаранчевого у водному розчині залежить від рН середовища та має два характерні максимуми, що відповідають різним формам барвника. У кислому середовищі протонована форма демонструє максимум поглинання в області 505–520 нм (червоний колір). У лужному середовищі депротонована форма має максимум у діапазоні 430–460 нм (жовтий колір). Перехід між цими формами відображається у зміщенні максимумів поглинання у спектрі.

Висока чутливість метилового помаранчевого до змін рН дозволяє використовувати його для аналізу кислотності середовища. Він також є зручним барвником для дослідження взаємодії молекул з поверхнями твердих тіл. Його спектральні властивості дають змогу відстежувати зміни електронної структури барвника при адсорбції на поверхні.

Завдяки своїй стійкості до світла та хімічної стабільності, метиловий помаранчевий є не лише цінним барвником, а й зручним для оцінки ефективності очищення стічних вод. Особливо часто його використовують у дослідженнях, спрямованих на розробку нових адсорбентів. Так наприклад у статті X. Cheng [3] розглянуто багатоступінчасте видалення метилового помаранчевого з використанням азотовмісного карбонового адсорбенту, отриманого з біомаси водоростей, із застосуванням теоретичних підходів DFT і молекулярної динаміки (MD). Це дослідження наголошує на важливості МО, як індикатора ефективності очисних технологій.

Метиловий помаранчевий має низку властивостей, що роблять його особливо корисним для моделювання процесів видалення забруднювачів з водних середовищ. Серед них можна виділити:

1. Хімічну стійкість та яскравий колір, які дозволяють легко відстежувати його концентрацію у розчині за допомогою УФ-спектроскопії.
2. Аніонна природа робить МО особливо корисним для оцінки взаємодії з поверхнями адсорбентів, особливо з позитивно зарядженими або функціоналізованими поверхнями.
3. Проста структура та доступність роблять його зручним об'єктом для моделювання взаємодій на молекулярному рівні за допомогою методів квантової хімії та молекулярної динаміки.

Використання метилового помаранчевого для оцінки сорбційних властивостей нових матеріалів дозволяє визначити механізм зв'язування (електростатичні взаємодії, водневі зв'язки та ін), а також вивчати кінетику та термодинаміку процесів видалення.

Ще одна перевага використання метилового помаранчевого — це те, що його структура добре підходить для моделювання. Теорія функціоналу густини (Density Functional Theory (DFT)) дозволяє оцінити електронну густину, енергії зв'язування та кращі сайти адсорбції. У дослідженнях [3,4] показано, як теоретичні методи дозволяють передбачити адсорбційні властивості та підтвердити експериментальні дані. Це знижує витрати та прискорює розробку нових матеріалів.

Таки чином, метиловий помаранчевий — не просто барвник, а важливий інструмент оцінки екологічно значущих процесів.[22, 24] Його властивості дозволяють досліджувати фізико-хімічні характеристики нових адсорбентів, вивчати молекулярні

механізми зв'язування та моделювати поведінку забруднювачів у водному середовищі. Дослідження у цій сфері підкреслюють, наскільки значущим метиловий помаранчевий є у тих стійких технологій очищення стічних вод. Ця сполука продовжує відігравати ключову роль у розвитку зеленої хімії та охороні водних ресурсів. [17, 18]

Барвники мають безліч наукових та технологічних застосувань, таких як розпізнавання ДНК-білка, фотоніка, розробка біологічних флуоресцентних зондів, запам'ятовуючі пристрої, молекулярні перемикачі, термохромні, фотоелектричні флуоресцентні пристрої, супрамолекулярні системи, голографічні матеріали для зберігання даних та металеві датчики тощо.

Азобарвники становлять найважливіший клас промислово синтезованих органічних сполук, що містять одну або кілька азогруп ($-N = N-$), і досягли широких діапазонів використання, оскільки варіації в хімічних структурах можна досягти без надмірних зусиль.

Азобарвники можна віднести до найзначимих комерційних барвників через їх широкий діапазон кольорів, стійкість до різноманітних умов, щільність кольору, яка краща, ніж у будь-якого іншого класу барвників. [16] Також вони відомі своїм медичним застосуванням, наприклад їх використовують як протигрибкові, противірусні, антибактеріальні, цитотоксичні агенти, також є можливість використовувати у метаболічних процесах.

Через таку різноманітність застосувань азобарвників, про які було згадано вище, впливає, що азобарвники та їх похідні можна вивчати, щоб розкрити більший потенціал таких сполук за допомогою сучасних методів досліджень.

Так як метиловий помаранчевий є одним з найпоширеніших і найвідоміших представників азобарвників, саме він виступає в ролі моделі для вивчення в цій галузі науки. Його будова і незвичайні властивості якнайкраще підходять для розрахунків, наприклад дослідження на основі методу теорії функціоналу густини.

У випадку адсорбції метилового помаранчевого на поверхні функціоналізованих наноматеріалів [5] відбувається складна взаємодія між молекулами барвника та активними групами на поверхні твердого тіла. [1] Ця взаємодія може включати водневі зв'язки, електростатичні взаємодії, а також π - π -взаємодії між ароматичними системами барвника та поверхні. DFT розрахунки дозволяють вивчити ці явища на молекулярному рівні, що забезпечує глибше розуміння механізмів адсорбції.

Зокрема, спектри поглинання метилового помаранчевого на функціоналізованих поверхнях можуть змінюватися залежно від природи функціональних груп (наприклад, аміногрупи, силанольні групи тощо) та їх просторового розташування. DFT розрахунки дозволяють моделювати спектри поглинання метилового помаранчевого у різних умовах, що сприяє визначенню ролі адсорбційних взаємодій у зміні забарвлення та спектральних характеристик.

Метилловий помаранчевий має виняткові оптичні властивості завдяки своїй електронній структурі. Його здатність до сенсibiliзації полягає в можливості збудження електронів, які переходять на вищий енергетичний рівень при опроміненні світлом певної довжини хвилі. У збудженому стані молекула метилоранжа має здатність передавати енергію або електрони іншим речовинам, що робить його ефективним сенсibiliзатором у фотохімічних процесах і каталізі.

Однією з особливостей метилового помаранчевого є те що, під дією світла молекула МП здатна переходити в збуджений стан, що обумовлює його фотохімічну активність. Саме це дозволяє використовувати метилоранж у фотокаталізі та фотосенсибилізації, особливо у комбінації з наноматеріалами. [1,6]

Іншою важливою особливістю метилового помаранчевого є те що, він може бути селективно адсорбованим на функціоналізованих поверхнях, наприклад таких як, кремнеземи з модифікованими властивостями. Це дає можливість використовувати метилловий помаранчевий для дослідження властивостей різних матеріалів. Унікальні властивості метилоранжа дозволяють використовувати його у різних наукових та промислових сферах.

При взаємодії з функціоналізованою поверхнею наноматеріалів спектральні властивості метилового помаранчевого, можуть змінюватися за рахунок модифікації їх електронної структури. DFT розрахунки спектрів дозволяють моделювати такі зміни і передбачати вплив функціональних груп на електронний перехід барвника, що є важливим для розробки оптичних сенсорів і фотокаталізаторів. [7]

Залежно від природи функціональної групи, з якою взаємодіє молекула метилового помаранчевого, можна спостерігати червоне або синє зміщення піків у спектрі поглинання. Наприклад, взаємодія з аміногрупами зазвичай призводить до червоного зміщення, що пояснюється стабілізацією збудженого стану молекули через водневі зв'язки. Карбоксильні та сульфонові групи, навпаки, можуть викликати синє

зміщення через збільшення електронної щільності в області НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) [6], що також призводить до зниження енергії збудженого стану.

Вплив функціоналізації на інтенсивність поглинання метилового помаранчевого пов'язаний з кількістю утворених водневих зв'язків та стабільністю молекули на поверхні.^[21] Чим більше водневих зв'язків утворюється між молекулою барвника та поверхнею, тим вища ймовірність адсорбції і тим вище інтенсивність піків у спектрі. Наприклад, на поверхнях з гідроксильними або аміногрупами інтенсивність поглинання буде вищою, оскільки такі групи утворюють водневі зв'язки з активними центрами барвника.

DFT розрахунки дозволяють аналізувати зміни енергетичного розриву між НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) та LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) орбіталями метилового помаранчевого в залежності від функціоналізації поверхні. [6] Взаємодія з електронодонорними групами, такими як аміногрупи, зменшує цей розрив, що може покращити сенсibiliзаційні властивості барвника. На противагу, взаємодія з електроноакцепторними групами може збільшувати енергетичний розрив, що знижує інтенсивність електронного переходу.

При проведенні DFT-розрахунків для таких систем важливим є точний вибір функціоналу та базисного набору, які дозволяють коректно відобразити електронну структуру молекули барвника та вплив функціоналізованої поверхні кремнезему. Класичні функціонали, такі як B3LYP, часто застосовуються для аналізу спектрів поглинання, проте в деяких випадках використання гібридних функціоналів може покращити точність моделювання взаємодій.

1.2. Методи розв'язку рівняння Шредингера

Основним рівнянням квантової механіки є операторне рівняння Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

де

$\hat{H}$ – диференціальний оператор (гамільтоніан);

Ψ – хвильова функція.

E – власне значення,

Ψ – власна функція.

Воно має форму рівняння на власні значення та власні функції Ψ .

Хвильова функція характеризує стан системи, тому Ψ називають власним станом. Результатом експерименту, виконаного над системою у заданому власному стані, є власне значення оператора, що відповідає досліджуваній величині.

Існує велика кількість методів та наближень для розв'язку рівняння Шредингера, деякі з них розглянуто нижче.

1.2.1. Метод Гартрі-Фока

Щоб отримати розв'язок одноелектронного рівняння Шредингера для багатоелектронної молекули при фіксованій ядерній конфігурації, використовують одноелектронне наближення, наближення самоузгодженого поля та одностерміантне наближення. Вони приводять до методу Гартрі-Фока, рівняння якого мають вигляд:

$$h_1 \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.2)$$

У методі Гартрі-Фока для молекул детермінант Слетера — наближення до N – електронної хвильової функції складається із зайнятих електронами молекулярних орбіталей $\varphi_i(x)$:

$$\Psi = \det |\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N)| \quad (1.3)$$

Молекулярна спин-орбіталь залежить від координат лише одного електрона і записується у вигляді добутку просторової $\varphi_i(x)$ та спінової $\sigma(s)$ компонент:

$$\varphi_i(x) = \varphi_i(x) \cdot \sigma(s) \quad (1.4)$$

Кожна молекулярна орбіталь характеризується своїм значенням енергії ε_i , яка є власним значенням оператора Фока молекули: електрони заповнюють МО у порядку підвищення енергії молекули. Повна ХФ енергія молекули із замкнутими оболонками є:

$$E_{\text{tot}} = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + 2 \sum_{i,j=1}^N \left[J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right] + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (1.5)$$

Останній член визначає електростатичну енергію відштовхування ядер.

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N \left[J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right], \quad (1.6)$$

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(x_i) h_i \varphi_i(x_i) dx_i \quad J_{ij} = \int \varphi_i^*(x_i) \varphi_i^*(x_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(x_j) \varphi_j(x_j) dx_i dx_j, \quad (1.7)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(x_i) \varphi_i^*(x_i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(x_j) \varphi_j(x_j) dx_i dx_j \quad (1.8)$$

де

h_{ii} – кінетична енергія електрона на орбіталі $\varphi_i(x)$ плюс його тяжіння до ядра,

ε_i – повна енергія цього електрона у полі ядер та інших електронів.

J_{ij} – двохелектронний кулонівський інтеграл, який описує енергію міжелектронного відштовхування електронів,

K_{ij} – двохелектронний кулонівський інтеграл, який знижує енергію взаємодії електронів з паралельними спинами на орбіталях $\varphi_i(x)$ та $\varphi_j(x)$.

1.2.2. Багаточасткова теорія збурень

Один із способів обліку електронної кореляції – це використання теорії збурень. Описаний далі метод має назву методу Меллера-Плессета (MPn, де n — найвищий порядок теорії збурень, використаний в розрахунку).

В якості функції нульового наближення беруть функцію, отриману методом Гартрі-Фока, Ψ_{HF} . При вказаному виборі хвильової функції нульового наближення зазвичай приймають в якості оператора збурення флуктуаційний потенціал $F(r)$, який зручно записати у вигляді:

$$W = H - \sum_i F_i \quad (1.9)$$

а гамільтоніан незбуреного Гамільтоніану як:

$$H_0 = \sum_i F_i \quad (1.10)$$

Усі детермінантні функції Ψ_0 , отримані з Гартрі-фоківської шляхом заміни орбіталей в $\Psi(HF)$ є власними функціями $\hat{H}_0$

$$H\Psi_Q = E_Q \Psi_Q \quad (1.11)$$

Енергія нульового наближення дорівнює сумі орбітальних енергій

$$E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (1.12)$$

Сума енергій нульового наближення та поправки до енергії першого порядку дорівнює енергії, одержаній у розрахунку методом Гартрі-Фока. Поправка другого порядку енергії розраховується за звичайною формулою теорії збурень:

Всі матричні елементи, що відповідають однократним збудженням, згідно з теоремою Бриллюена дорівнюють нулю. У знаменнику розкладу поправок до енергії всі члени позитивні, оскільки функції Ψ_Q отримані шляхом заміни зайнятих орбіталей в Ψ_{HF} на віртуальні. Тому поправка другого порядку енергії завжди негативна, і розрахунок з використанням методу MP2 завжди призводить до зниження енергії. Метод теорії збурень Меллера-Плессета є неваріаційним.

На практиці при оптимізації геометрії з урахуванням кореляції використовують метод MP2.

1.2.3. Теорія функціонала густини

Після формулювання одночастинкового самоузгодженого підходу для руху електрона в молекулярних і кристалічних структурах основою квантової хімії, стало знаходження рішення рівняння Шредінгера для електрона, що рухається в самоузгодженому потенціалі, що створюється іншими електронами та ядрами навколишніх атомів.

Спочатку, відповідно до наближення, запропонованого Гартрі, даний потенціал визначався як сума електростатичних взаємодій даного електрона з усіма іншими електронами (відштовхування) та з усіма ядрами навколишніх атомів (притягіння).

На жаль, у цьому наближенні повністю ігнорувалися кореляційні ефекти, а також квантова властивість невиразності частинок-електронів, які є ферміонами. Відомо, що відповідно до законів квантової механіки нерозрізні частки при їх електростатичній взаємодії можуть ще й обмінюватися місцями. При цьому у матричних елементах додатково з'являється додаткова компонента. Через це між електронами виникає додаткове притягіння, що повністю ігнорується в наближенні

Гартрі. Це ігнорування обмінної взаємодії часто призводило до великих похибок у визначенні властивостей об'єкта, особливо у разі невеликих молекул.

Цей недолік був усунений (частково) у наближенні Гартрі-Фока, де обмінний член був явно включений до рівнянь Гартрі-Фока. На жаль, рівняння Гартрі – Фока перестали бути лінійними рівняннями щодо Ψ .

Це стало дуже великою проблемою при вирішенні даних нелінійних рівнянь при їх розкладанні за будь-якими базовими функціями. Наявні швидкі алгоритми діагоналізації систем лінійних рівнянь, застосовні у наближенні Гартрі, тут виявилися незатребуваними. Ці обчислювальні проблеми позначаються для наближення Гартрі-Фока в тому, що це метод є дуже повільним, він застосовується зазвичай лише для невеликих молекул.

Через ці проблеми виникла необхідність у підході, де квантова властивість обміну (а також кореляційні ефекти) обчислювалася б інакше, не призводячи до нелінійних рівнянь типу Гартрі-Фока. Першою теорією, що показала шлях вирішення цієї проблеми, стала теорія Томаса-Фермі. Хоча в ній не враховувався обмін, проте був продемонстрований метод знаходження кінетичного вкладу в гамільтоніан без явного розв'язку рівняння Шредінгера. Сенс методу: енергія основного стану системи взаємодіючих частинок у заданому зовнішньому полі представляється як однозначний функціонал, що залежить тільки від густини частинок. Отже в основу методу функціоналу електронної густини (Density Functional Theory, DFT) [9] покладено дві теореми Хоенберга-Кона:

- 1) Для кожної системи взаємодіючих частинок у зовнішньому потенціалі густина частинок визначена однозначним чином (тобто зовнішній потенціал є однозначним функціоналом електронної густини, існує однозначна відповідність між ними).
- 2) Універсальний функціонал повної енергії системи може бути виражений через густину частинок, що взаємодіють. Основний стан системи мінімізує його значення.

Іншими словами, всі властивості електронної структури системи у невиродженому основному стані повністю визначаються її електронною густиною. При цьому існує взаємно однозначна відповідність між щільністю основного стану багатоелектронної системи, що знаходиться у зовнішньому потенціалі, та самим потенціалом. Повна енергія системи, записана як функціонал електронної щільності,

має мінімум, що дорівнює енергії основного стану при електронній густині, що відповідає основному стану.

Перевага підходу: Електронна густина залежить від 3 змінних, а багатоелектронна хвильова функція від $3N$ змінних.

Відповідно до першої теореми Кона-Хоенберга є відповідність між зовнішнім потенціалом та щільністю електронів. Ця властивість визначає клас електронних густин, які у свою чергу однозначно визначають будь-який функціонал від густини, наприклад, середню енергію $E[n]$.

Оскільки всі властивості однозначно визначається електронною густиною, існує функціонал:

$$E_{\text{HK}}[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int dr v_{\text{ext}}(r)n(r) \quad (1.13)$$

де $F_{\text{HK}}[n]$ — визначається всіма внутрішніми властивостями системи: кінетичною енергією та взаємодією електронів.

Ідея Кона і Шема полягає у заміні гамільтоніана складної системи на систему, на яку функціонал густини може бути обчислений у явному вигляді.

Підхід Кона-Шема ґрунтується на двох припущеннях: [14]

- 1) Точна електронна густина основного стану може бути замінена на густину вільних частинок допоміжної системи;
- 2) Допоміжний гамільтоніан вибирається так, що має звичайну кінетичну енергію та ефективний локальний потенціал, відповідальний за кулонівську взаємодію, кореляцію та обмін.

На сьогоднішній день існує багато різноманітних функціоналів. Найбільш популярний серед них, при розрахунках основного стану є функціонал B3LYP.[7]

Метод DFT є одним із найвигідніших для розрахунку спектрів метилового помаранчевого з кількох важливих причин: [1,13]

1. Висока точність при прийнятній обчислювальній затратності: DFT забезпечує точність, достатню для моделювання електронної структури та молекулярних спектрів, не вимагаючи надмірних обчислювальних ресурсів. Для систем, що включають великі поверхні та органічні молекули, такі як метиловий помаранчевий, DFT дозволяє виконувати досить детальні розрахунки на середньому та великому рівні теорії з обмеженими ресурсами.

2. Врахування взаємодій між барвником і поверхнею з якою він взаємодіє: Завдяки здатності DFT моделювати електронну густину системи, він дозволяє аналізувати взаємодії між молекулами метилового помаранчевого та поверхнею. Функціональні групи на поверхні наноматеріалів [4, 19] можуть змінювати спектральні властивості барвника за рахунок перенесення заряду, водневого зв'язку, π - π -взаємодій та інших типів взаємодій, що DFT здатен досить точно моделювати.
3. Гнучкість у виборі функціоналів для точнішої адаптації до завдання: В методі DFT існує велика кількість функціоналів (наприклад, B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0 та інші), які мають специфічні переваги для певних типів обчислень. Для обчислення спектрів можна використовувати гібридні функціонали, які точніше відображають електронний перерозподіл, що є важливим для точного моделювання поглинання та переносу заряду в системі барвник-функціоналізована поверхня.
4. Здатність моделювати адсорбційні центри і передачу заряду: DFT дозволяє вивчати адсорбцію на рівні молекулярних орбіталей, аналізуючи орбіталі, що беруть участь у взаємодії. Це допомагає зрозуміти, які орбіталі барвника беруть участь у перенесенні заряду, якого типу зв'язки формуються та як ці взаємодії змінюють спектральні характеристики молекули.
5. Можливість обчислення спектрів поглинання та флуоресценції: Метод DFT, дозволяє розраховувати спектри поглинання і флуоресценції молекул, що важливо для розуміння спектральних змін барвника при адсорбції. Це також допомагає визначити, як різні функціональні групи на кремнеземі впливають на зміну спектру метилового помаранчевого, що є критичним для його практичного застосування в сенсориці та фотокаталізі. [2]
6. Гарна відповідність з експериментальними даними: Як показують наукові дослідження, DFT-розрахунки забезпечують високу відповідність з експериментально отриманими спектрами, особливо якщо використовувати належний функціонал та базисний набір. Це дозволяє робити передбачення, які можна перевіряти експериментально, та значно скорочує кількість лабораторних експериментів, необхідних для оцінки ефективності нових функціональних груп.
7. Адаптація для великих систем: DFT дозволяє моделювати системи середніх розмірів, що включають поверхневі структури та органічні молекули. Це забезпечує достатньо реалістичну модель взаємодії барвника з поверхнею, включаючи такі деталі, як вплив

фізичної структури поверхні та розташування функціональних груп на взаємодію з молекулою барвника.

8. Оптимізація структур і прогнозування електронної густини: DFT-методика дозволяє оптимізувати структури адсорбованих молекул і розраховувати розподіл електронної густини, що допомагає у прогнозуванні хімічної поведінки метилового помаранчевого на різних поверхнях. Це особливо корисно для створення моделей із бажаними спектральними властивостями, оптимізованих для сорбційних та фотокаталітичних процесів. [5]

Таким чином, використання DFT для розрахунку спектрів метилового помаранчевого на поверхні функціоналізованих кремнеземів є виправданим через високу точність, ефективність, здатність до адаптації для різних типів взаємодій і хорошу кореляцію з експериментальними даними.

2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

2.1. Форми метилового помаранчевого

Перш ніж проводити розрахунки слід звернути увагу у яких формах може існувати метилоранж у розчинах. В літературі представлено не велика кількість туатомерних форм метилового помаранчевого. Основні структури, які можна зустріти у наукових публікаціях представлені на рисунку 2.1., для зручності кожен форму ми позначили скорочено MO1, MO2 тощо. Далі кажучи про ці структури ми будемо використовувати ці умовні позначення.

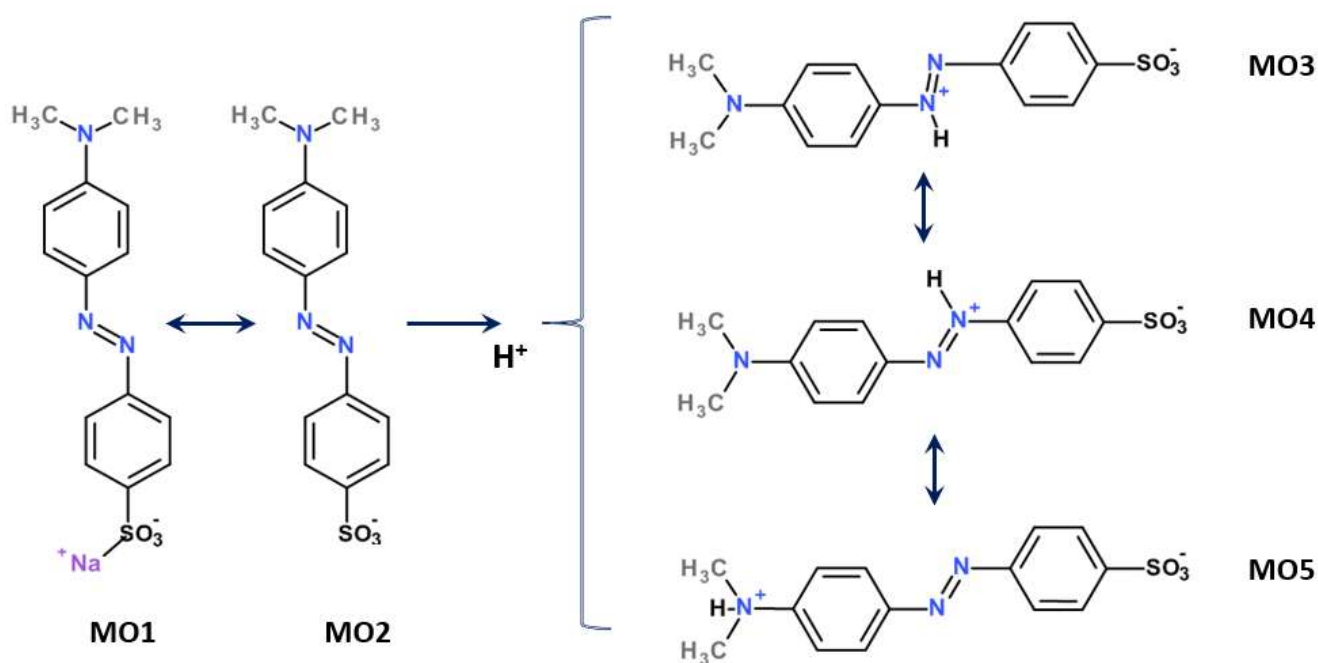


Рисунок 2.1.– Депротоновані форми (MO1, MO2) та монопротоновані цвіттеріонні форми в кислих середовищах (MO3, MO4, MO5)

Перша форма, позначена як MO1, натрієва сіль, яка звичайно при потраплянні у розчин дисоціює і при цьому утворюється відповідний аніон, структура MO2.

При високих значеннях pH середовища в розчині існують ці обидві форми: форма MO1, при якій Натрій координується біля $-\text{SO}_3^-$ групи, та форма MO2, коли іон Натрію знаходиться далеко від $-\text{SO}_3^-$ групи.

При значеннях pH менше ніж 3, а це досить кисле середовище, в розчині наявна велика кількість протонів H^+ , тому у кислому середовищі відбувається протонування

по від'ємнозарядженим частинкам. Так протонування можливе по кожному атому Нітрогену азогрупи (форми MO3 та MO4), а також можливе протонування по диметиламіногрупі (структура MO5).

Також нами додатково розглядаються інші можливі структури для метилового помаранчевого (Рис. 2.2.). Одну з них ми позначаємо як MO6, це катіона структура, в якій іон Натрію координується біля $-\text{SO}_3^-$ групи, і інша структура (MO7) відповідає протонуванню по $-\text{SO}_3^-$ групі.

Ці структури також можуть бути у кислому середовищі, тому ми вважаємо, що необхідно розширити діапазон структур для яких проводяться розрахунки. Структури MO6 та MO7 раніше не розглядалися.

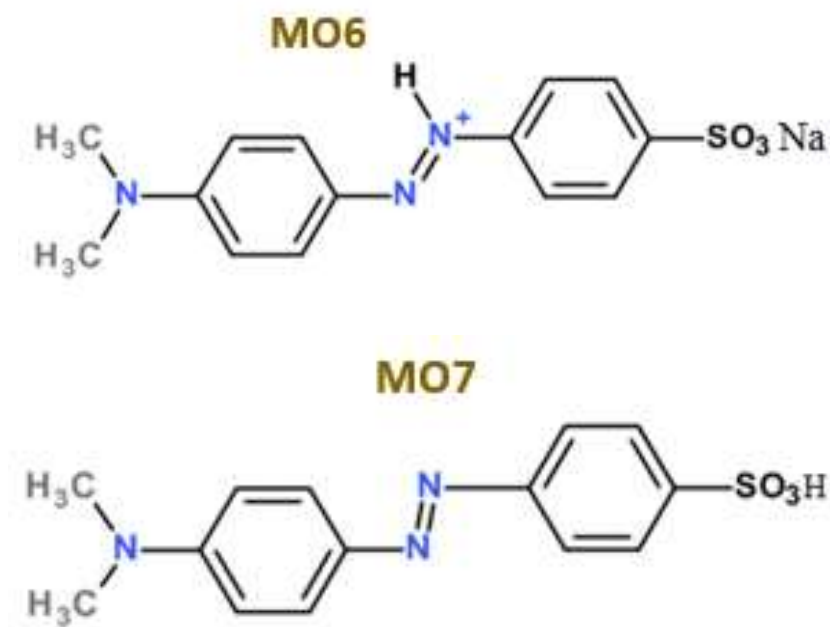


Рисунок 2.2.— Додаткові можливі протоновані форми МО

2.2. Методика розрахунків

Основна частина розрахунків проводилися методом теорії функціоналу густини (*Density Functional Theory*, DFT). Для розрахунку електронних спектрів поглинання було використано її часово-залежний варіант (*Time-dependent Density Functional Theory*, TD-DFT) [25]. Також, при розрахунках ефектів середовища (водний розчин) нами було використано поляризаційно-континуальну модель (*Polarizable Continuum Model*, PCM) [26], а для опису зарядових розподілів – квантову теорію атомів в молекулі (*Quantum Theory of Atoms In Molecules*, QTAIM) [27].

Для DFT розрахунків використовувались два функціонали: B3LYP та CAM-електронної будови в основному стані, також його можна використовувати для розрахунку збуджених станів, але відомо що в системах де відбувається значний перенос заряду він може переоцінювати довжини хвилі поглинання, тому для контролю ми використовували функціонал CAM-B3LYP, в якому розділяються ефект пов'язаний з близькою дією та дальньою дією електронів у кулонівських взаємодіях.

В якості базису нами було обрано один базис – cc-pVDZ (correlation consistent пакети. Ми вважаємо що його достатньо для заданих розрахунків, також відомі літературні дані кажуть нам, що дійсно цей базис достатній для якісного опису електронного збуджених станів.

Основні розрахунки проводилися у пакеті Gaussian 09 [28], також використовувалась програма GAMESS [29]. Для оцінки параметрів розподілу згідно з квантовою теорією атомів в молекулі ми використовували програму AIMALL [30].

Візуалізація відбувалась за допомогою програм Avogadro [31], ChemCraft [32], і для інтерпретації результатів отриманих в рамках програми Gaussian 09, використовувалась програма GaussView 06 [33].

2.3. Геометрія основного стану

Для усіх структур (Рис. 2.1, 2.2) нами було оптимізовано геометрію. Розрахунки було проведено методом B3LYP.

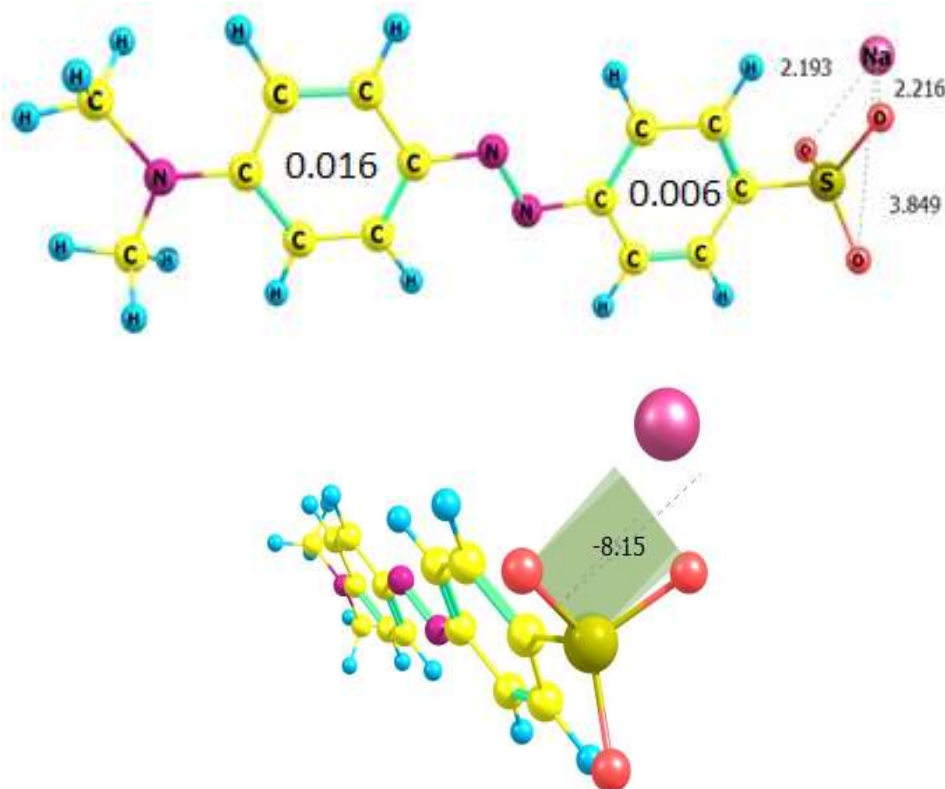


Рисунок 2.3.– Геометрія основного стану MO1

На рисунку 2.3. представлено геометрію основного стану для форми MO1 (натрієва сіль). Для усіх структур де присутній іон Натрію характерне близьке розташування до площини (у випадку для MO1 до площини O-S-O). Дієдральний кут відхилення від площини складає лише 8° , тобто можна вважати, що Натрій розташований у площині.

Для того щоб характеризувати особливості геометрії у бензенових кільцях ми пропонуємо використовувати просту величину – стандартне відхилення довжини зв'язку C-C (формула 2.1). Ця величина вказує на скільки великий розкид довжини хімічного зв'язку у бензеновому кільці відносно середньої величини довжини зв'язку.

Отже, якщо це типова ароматична система ця величина має бути близька до 0. Так наприклад, в бензені вона точно відповідає 0, тоді як в хіноїдних структурах ця величина може значно відрізнитись від 0.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{\mu \nu \in \text{benzene}} (R_{\mu \nu} - \bar{R})^2}{6}} \quad (2.1)$$

Повертаючись до структури MO1, відзначимо, що бензенове кільце, яке близьке до $-\text{SO}_3^-$ групи, є ароматичним, тоді як кільце, яке ближче до диметиламіногрупи більш схоже на хіноїдну структуру.

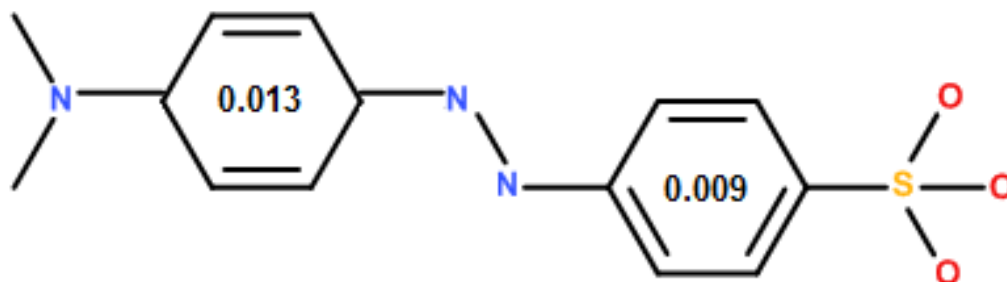


Рисунок 2.4.— Геометрія основного стану для MO2

В структурі MO2 (Рис. 2.4), як можна бачити, так само як і для MO1, бензольне кільце, яке близьке до SO_3^- групи, є близьким до ароматичного, а кільце яке ближче до диметиламіногрупи більш схоже на хіноїдну структуру.

Обидві структури MO1 та MO2 присутні в розчині при значеннях pH більших ніж 4.5, тому не дивно, що їх геометрії схожі.

Розглядаючи форми MO3, MO4 та MO5 (Рис. 2.5, 2.6, 2.7), які існують у кислому середовищі (значення pH нижче 3), бачимо, що їх геометрія відрізняється від геометрії депротонованих форм.

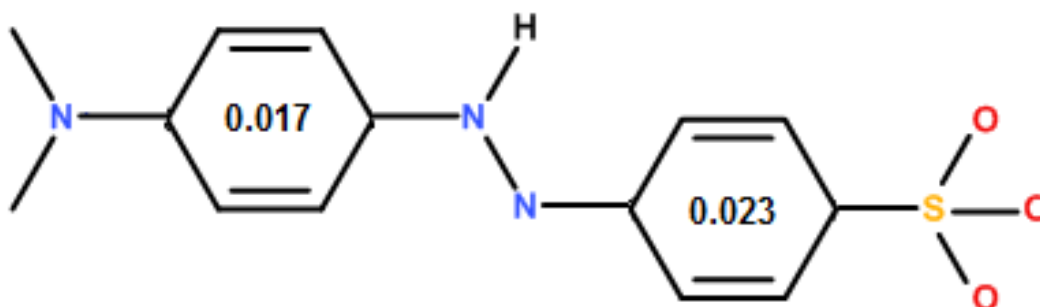


Рисунок 2.5. – Геометрія основного стану для MO3

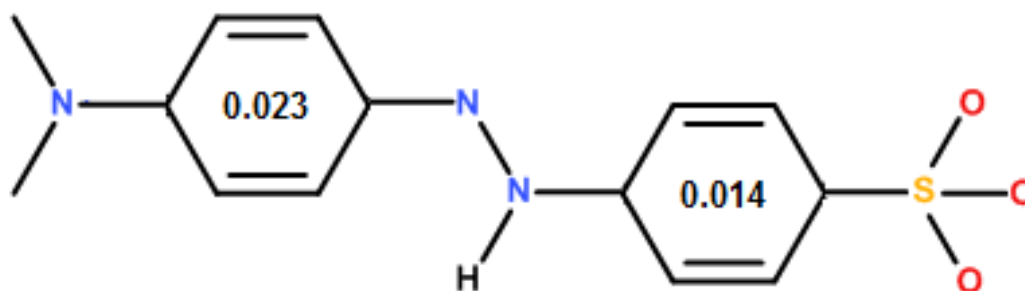


Рисунок 2.6.– Геометрія основного стану для МО4

Структури МО3 та МО4 – протонування у по азогрупі. Можемо побачити з рисунків 2.5. та 2.6., що обидва кільця в цих формах більш схожі на хіноїдні.

Форма МО5 представляє собою протонування по диметиламіногрупі, при чому відбувається обертання. В наслідок цього Нітроген диметиламіногрупи від'єднується від ланцюгу спряження з бензеновим кільцем. Кут обертання, який показано на рисунку 2.7., складає 64 градуси. В цій ситуації протонувана диметиламіногрупа не відповідає спряженню.

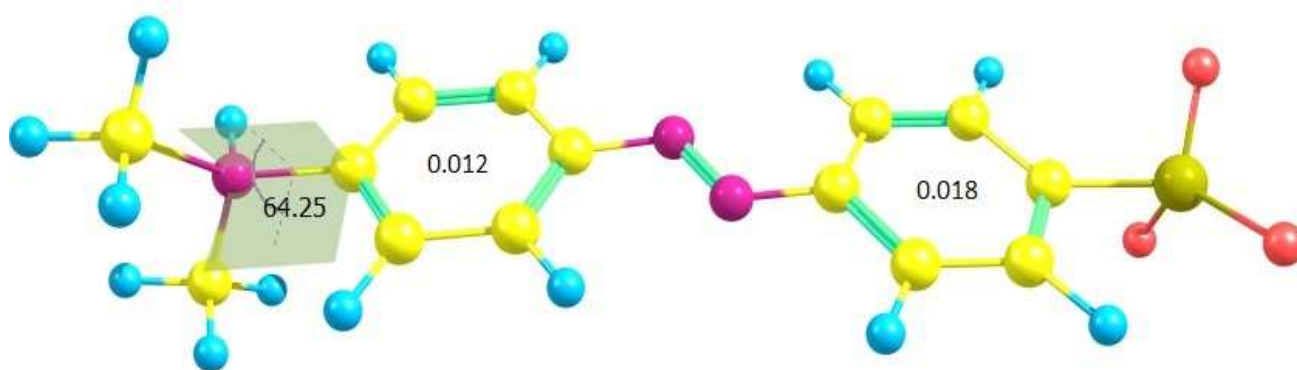


Рисунок 2.7.– Геометрія основного стану для МО5

2.4. Зарядовий розподіл в основному стані

Наступним кроком у нашій роботі було дослідження зарядових розподілів для обраних структур в основному стані.

В структурі МО1 (рисунок 2.8.), де іон Натрію координований з $-\text{SO}_3^-$ групою, спостерігається більш рівномірний розподіл електростатичного потенціалу (сумарний заряд дорівнює 0), і навпаки для форми МО2 (аніон) можна побачити що від'ємний

заряд розходиться по всій молекулі, від'ємний заряд показано червоним кольором. (рисунок 2.9.)

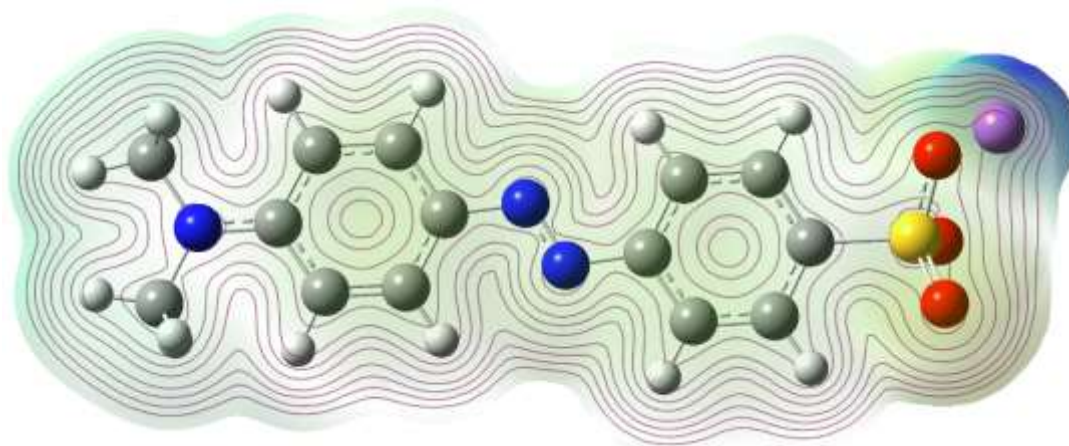


Рисунок 2.8.— Карта електростатичного потенціалу для MO1

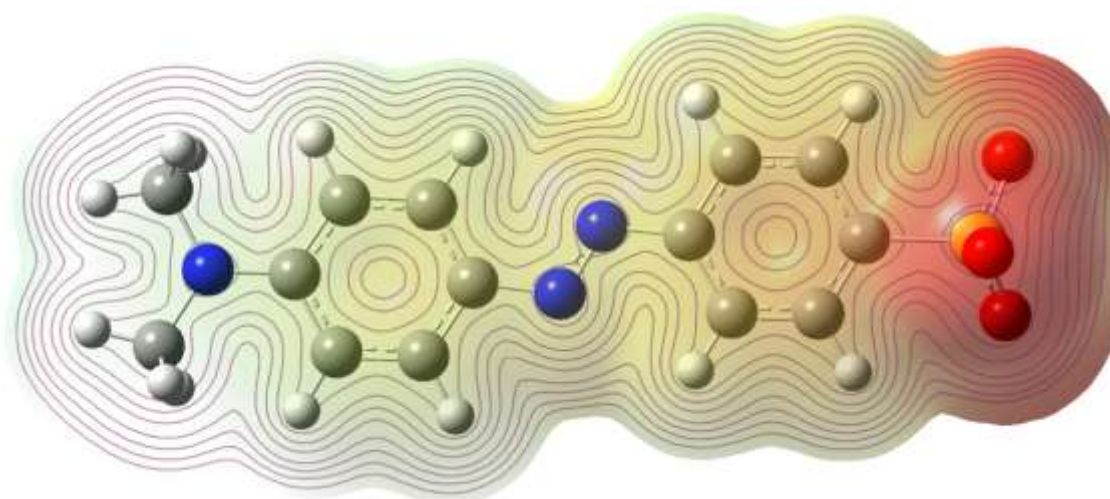


Рисунок 2.9.— Карта електростатичного потенціалу для MO2

В ході даної роботи нами було проведені розрахунки зарядів на атомах для цих двох форм. Розрахунки проводились за Малікеном та за Бадером, в рамках квантової теорії атомів в молекулі (QTAİM). Результати розрахунків представлено на рисунках 2.10, 2.11, 2.12 та 2.13.

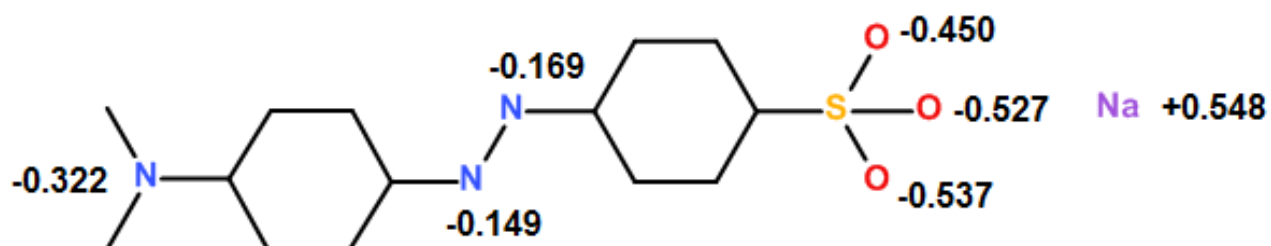


Рисунок 2.10.— Заряди на атомах для MO1 за Малікеном

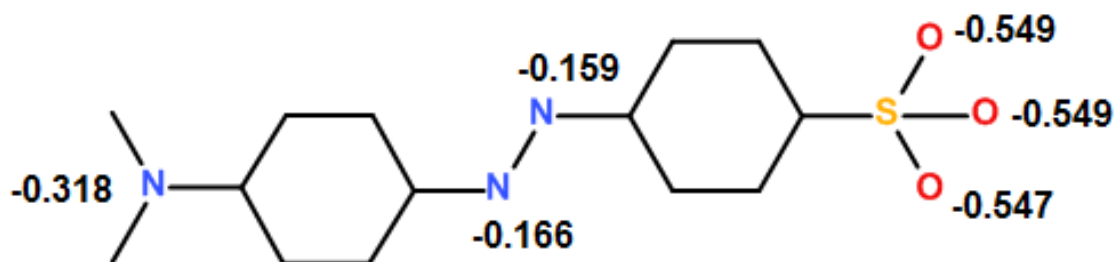


Рисунок 2.11. – Заряди на атомах для MO2 за Малікеном

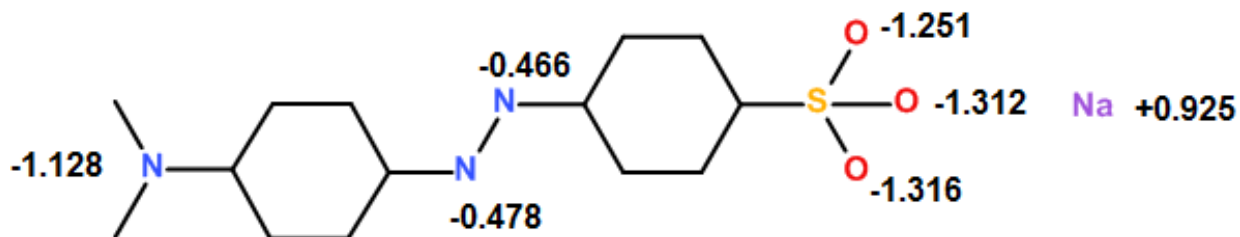


Рисунок 2.12.– Заряди на атомах для MO1 за Бадером

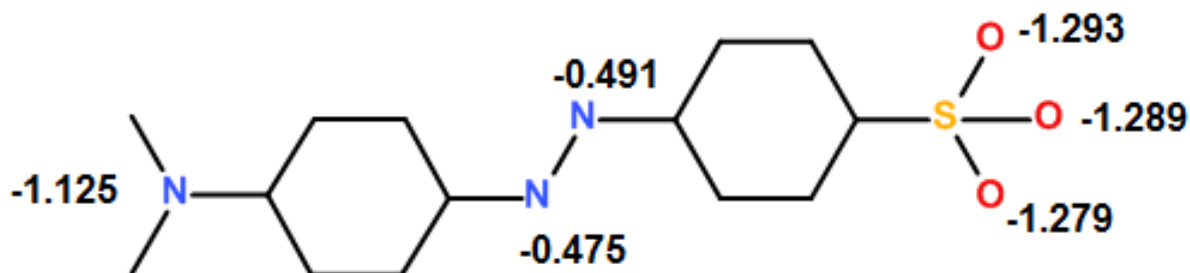


Рисунок 2.13. Заряди на атомах для MO2 за Бадером

Розглянемо отримані результати розрахунків за Малікеном. Для структури MO1 на Нітрогені диметиламіногрупи спостерігаємо від'ємний заряд, також на Нітрогенах азогрупи та на Оксигенах $-\text{SO}_3^-$ групи. Тобто бачимо низку центрів на яких може осідати протон H^+ . Розглядаючи структуру MO2, на якій розповсюджується від'ємний заряд, якісно ми бачимо що заряди на атомах не сильно змінюються.

Результати розрахунків за Бадером: значення зарядів на атомах значно відрізняються від значень розрахованих за Малікеном. Але, все одно обидві форми мають декілька центрів де може осісти протон H^+ . Необхідно зазначити, що ці питання раніше не розглядались в наукових публікаціях, тому нами було проведено відповідні розрахунки.

Повертаючись до розрахованих значень за Малікеном, ми маємо змогу бачити, що від'ємні заряди представлені на усіх гетероатомах, і причому це не залежить від того чи координований атом Натрію чи його не має, як в структурі MO_2 . Отже на якісному рівні ці дві структури за зарядовим розподілом по атомах досить таки схожі

Відповідні розрахунки за Бадером представляють величини, які за абсолютною величиною, суттєво відрізняються від малікеновських розподілів, але якісно картина не змінюється. Отже можемо бачити, що зарядовий розподіл і за Бадером і за Малікеном якісно співпадають, хоч за абсолютною величиною існують певні розбіжності.

Отже, при протонуванні можливе утворення кількох таутомерних форм і протонування може бути як за диметиламіногрупою, так і за азогрупою, так і за $-\text{SO}_3^-$ групою.

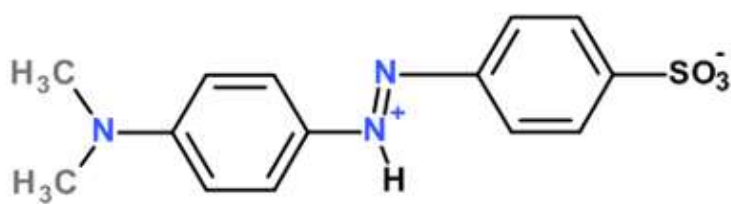
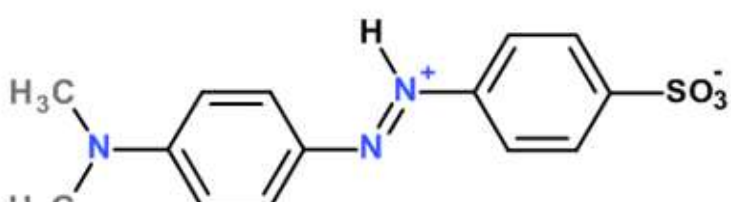
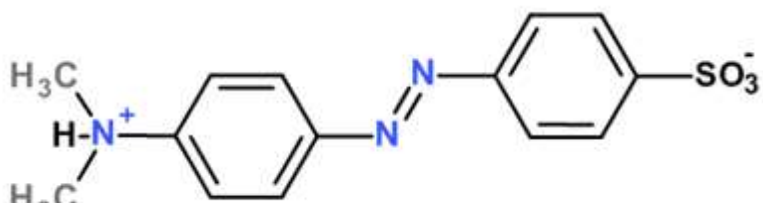
2.5. Розрахунок значень відносних енергій для протонованих форм

Вище нами було сказано, що при протонуванні метилового помаранчевого можливе утворення декількох протонованих форм, а саме протонування за азогрупою з утворенням форм МО3 та МО4 та протонування за диметиламіногрупою з утворенням структури МО5.

Для цих трьох протонованих форм нами були розраховані їх відносні енергії. Розрахунки проводились у вакуумі та у воді. Для розрахунків було використано функціонал B3LYP.

Результати розрахунків представлено у таблиці 2.1:

Таблиця 2.1. Відносні енергії (ккал/моль) трьох протонованих форм МО

Форма		Вакуум	Вода
МО3		0	4.8
МО4		1.3	0
МО5		29.3	66.1

Дивлячись на отримані результати бачимо, що відносні енергії при протонуванні у азогрупі однієї і другої форми (МО3, МО4) є за енергією досить близькі, тому можна вважати що основними формами, які утворюють забарвлення у кислому середовищі повинні бути форми МО3 та МО4, що відповідає власне протонуванню за азогрупою.

Стосовно ж форми MO5, бачимо що значення її відносної енергії значно відрізняється. Виявляється, якщо протон локалізується на диметиламіно групі, то ця група «відчіпляється» від ланцюгу спряження і енергія системи різко зростає. Тому ця структура не цікава з спектральної точки зору.

Важливими для подальших розрахунків будуть форми MO3 та MO4.

2.6. Розрахунок електронно збуджених станів

Для розрахунку ми обрали форми MO1, MO2 та MO3. На рисунку 2.14 представлено натуральні молекулярні орбіталі, які відповідають довгохвильовому інтенсивному світлопоглинанню. В базисі цих орбіталей переходи є одноконфігураційними. Отже ці орбіталі найбільш компактно описують електроні збудження.

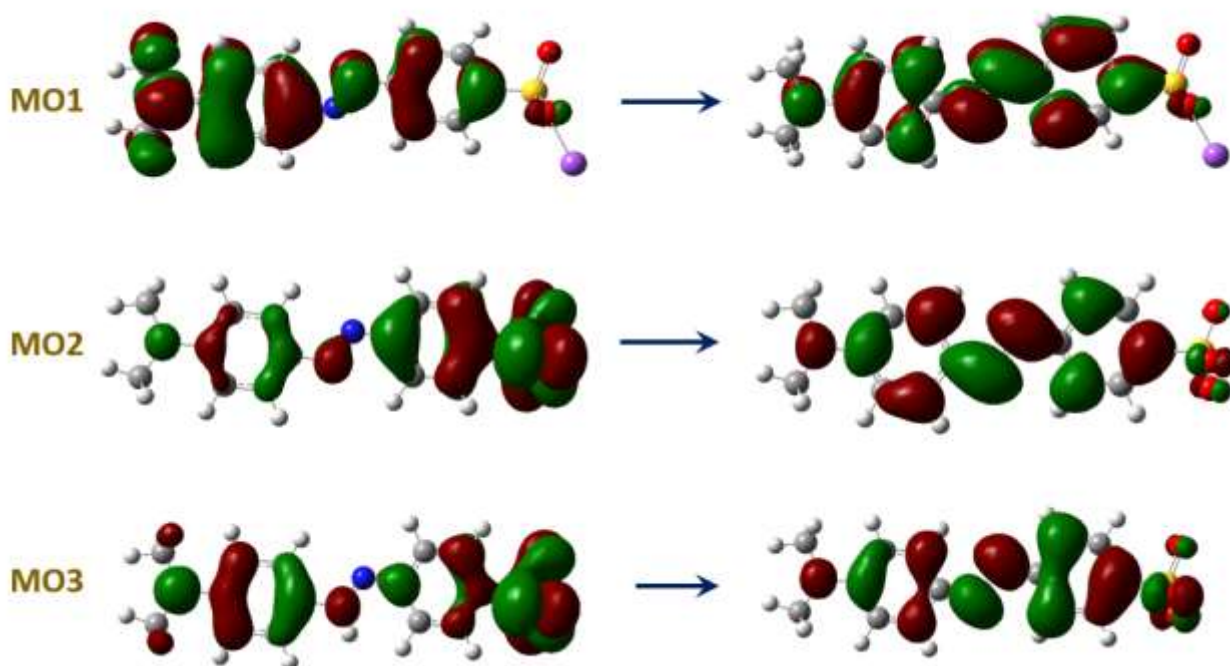


Рисунок 2.14.— Натуральні орбіталі найнижчого інтенсивного переходу для форм MO1, MO2 та MO3

Можемо бачити що така картина електронного збудження є типовою для усіх представлених форм. Хоча з рисунку 2.14. можемо бачити суттєву різницю для різних форм MO. Для форми MO1 верхня зайнята орбіталь (HOMO) не локалізована на $-\text{SO}_3^-$,

саме через присутність іону Натрію. У випадку ж MO2 (аніон) можемо спостерігати значну локалізацію на $-\text{SO}_3^-$.

В таблиці 2.2 представлено тестові розрахунки довжини хвиль поглинання, які отримані в функціоналах B3LYP та CAM-B3LYP.

Таблиця 2.2. Тестові розрахунки довжини хвиль поглинання трьох форм MO

Форма	B3LYP	CAM-B3LYP
	(нм/сила осцилятора)	
MO1	400/1.10	346/1.18
MO2	451/0.56	347/1.11
MO3	582/0.84	487/1.14

Аналізуючи отримані результати, розраховані в функціоналі B3LYP, бачимо, що тут досить таки інтенсивне поглинання і сила осцилятора порядку одиниці. Також можемо бачити, що наші розрахунки, які стосуються формам MO1 та MO2, існують у більш високих значеннях pH, дійсно відповідають жовтому забарвленню. Разом із тим форма MO3, протонувана за азогрупою, реалізується у більш кислому середовищі, а довжина хвилі поглинання 582 нм відповідає червоному забарвленню.

В той же час функціонал CAM-B3LYP суттєво занижує довжину хвилі поглинання. Так, для більших значень pH, для MO1 та MO2, маємо довжини хвиль поглинання 346 нм та 347 нм відповідно. Таке поглинання відповідає безбарвній речовині, або слабкому жовтому забарвленню у випадку дуже широкої смуги.

Отже можемо заключити, що функціонал B3LYP дає достатньо якісний опис спектральних властивостей форм поглинання MO і, в подальших розрахунках, ми будемо спиратися саме на цей підхід.

2.7. Порівняльний аналіз розрахованих та експериментальних даних

В таблиці 2.3 представлено результати розрахунків для вказаних форм і співставлення із експериментальними даними. Розрахунки проведено методом BZLYP з урахуванням ефектів середовища за поляризаційно-континуальною моделлю (PCM).

Відзначимо аномально велику довжину хвилі поглинання MO4 у вакуумі (685 нм) однак перехід до моделі PCM дає реалістичну оцінку поглинання (488 нм).

Таблиця 2.3. Інтенсивне довгохвильове поглинання обраних форм
(нм / сили осц.)

	MO1	MO2	MO3	MO4	MO5	MO6
Вакуум	400/1.10	451/0.55	582/0.84	685/0.55	588/0.48	503/0.89
Вода	435/1.24	432/1.23	536/1.40	488/1.25	376/0.90	466/1.41
Експеримент.	pH > 4.5		pH < 3			
$\lambda_{\max}$	460		510			

На рисунках 2.15 та 2.16 графічно представлено, як співвідносяться результати розрахунків із експериментальними значеннями.

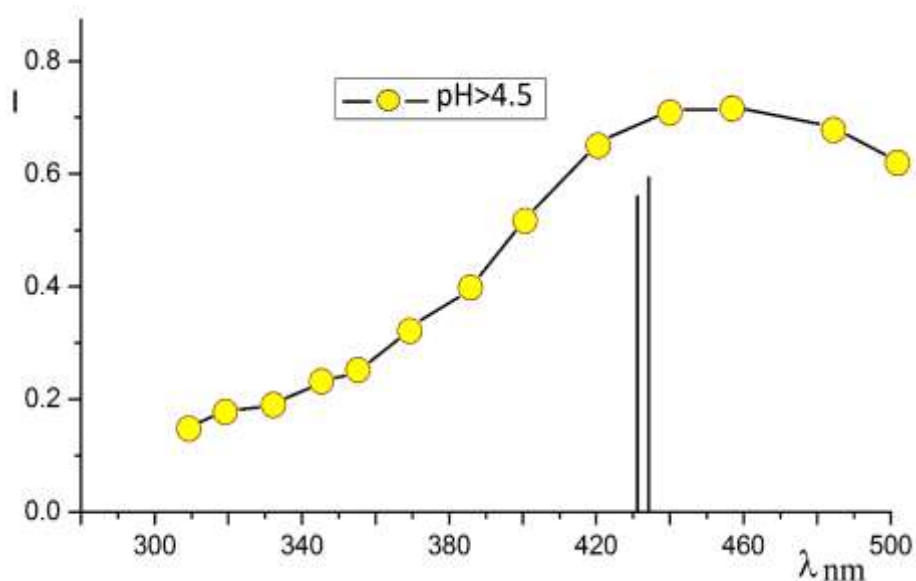


Рисунок 2.15.– Експериментальний спектр поглинання МО за $\text{pH} > 4.5$. Вертикальні риси – розраховані величини для форм МО1 та МО2.

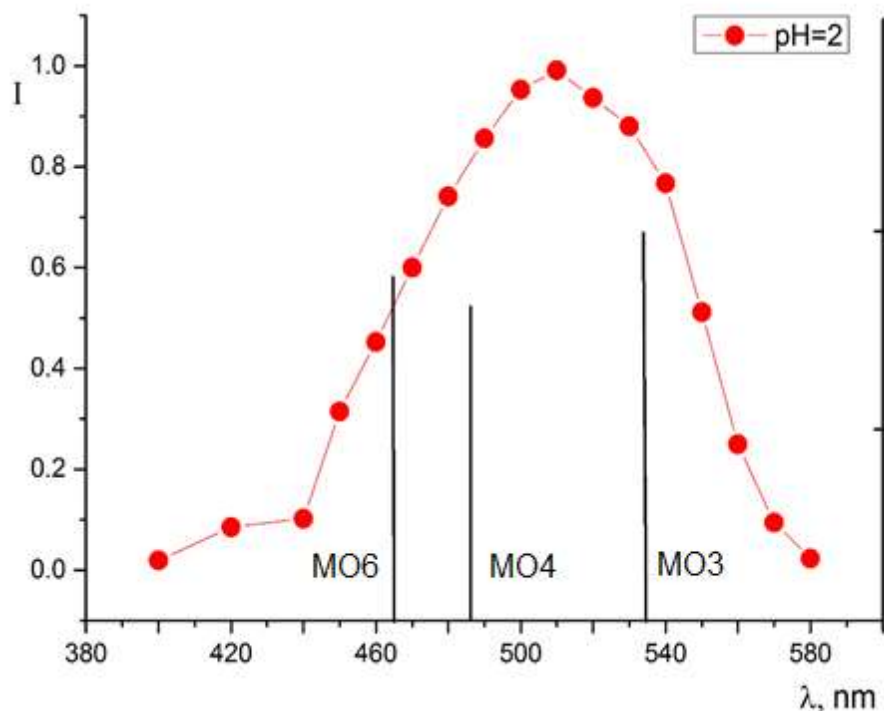


Рисунок 2.16.– Експериментальний спектр поглинання МО за $\text{pH} > 4.5$. Вертикальні риси – розраховані величини для форм МО3, МО4 та МО6.

При значеннях pH більше ніж 4.5 за експериментом бачимо, що максимум поглинання відповідає 460 нм, для розрахунків у водному середовищі дві форми (МО1 та МО2) дають 435 нм та 432 нм, які гарно узгоджуються.

У сильно кислому середовищі ($\text{pH} < 3$) картина більш складна. Для нього ми розраховували довжини хвиль для форм МО3, МО4, МО5 та МО6. З отриманих результатів бачимо, що розраховані дані досить таки непогано відповідають експериментальним даним. Для форми МО3 довжина хвилі поглинання становить 536 нм замість 510 нм, 488 нм для МО4.

Необхідно звернути увагу на отримані значення для структури МО5 (протонування за диметиламіногрупою). Розраховане значення у воді складає 376 нм, це дуже низьке значення. Саме це підтверджує наші міркування про те, що ця форма не дає внеску в забарвлення розчину. І нарешті форма МО6 (форма із координованим атомом Натрію), розраховане значення становить 466 нм, що також попадає в смугу поглинання.

Загалом в цілому можна сказати що проведені розрахунки збігаються із експериментальними даними. Основними формами поглинання в кислому середовищі є структури MO_3 та MO_4 , в яких протонування відбувається за Нітрогеном азогрупи.

ВИСНОВКИ

- 1) Проведено систематичне дослідження геометрії, електронної будови та спектрів поглинання можливих форм метилового помаранчевого в водному розчині;
- 2) Розрахунки показали непогану узгодженість із експериментальними даними, що підтверджує адекватність обраних методів квантової хімії. Встановлено, зокрема, що метод TD-DFT із функціоналом B3LYP в рамках поляризаційно-континуальної моделі задовільно описує спектри поглинання форм метилового помаранчевого;
- 3) Геометричні параметри метилового помаранчевого разом із характеристиками зарядового розподілу логічно узгодженні із розрахованими характеристиками спектру для різних значень pH;
- 4) Встановлено, що дві непротоновані форми (MO1, MO2), які можуть існувати в середовищі із $\text{pH} > 4.5$ відповідають близьким параметрам світлопоглинання, в той час як форми, які можуть існувати в середовищі із $\text{pH} < 3$ (MO3, MO4, MO5, MO6) суттєво різняться за довжиною хвилі поглинання.



Аліна ТЕСЛЮК

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Cheng H., He H, Zhang Z., *et al.* Adsorption sites and electron transfer characteristics of methyl orange on three-dimensional hierarchical flower-like nanostructures of Co-Al-layered double hydroxides: Experimental and DFT investigation. *Separation and Purification Technology*. **2022**, 303, 122282.
2. Messaoudi O. *et al.* Correlation between experimental and DFT calculations of photocatalytic and optical properties of La_{0.8}Nd_{0.1}Sr_{0.1}MnO₃ perovskite: degradation efficiency of methyl orange dye under visible-irradiated conditions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2021**, 32 (17), 22481-22492.
3. Cheng X. *et al.* Multi-stage adsorption of methyl orange on the nitrogen-rich biomass-derived carbon adsorbent: DFT and MD evaluation. *Chemosphere*. **2023**, 338, 139218.
4. Pan X. *et al.* Adsorption behavior and mechanism of acid orange 7 and methylene blue on self-assembled three-dimensional MgAl layered double hydroxide: Experimental and DFT investigation. *Applied Surface Science*. **2020**, 522, 146370.
5. Machrouhi A. *et al.* Experimental and density functional theory studies of methyl orange adsorption on Ni-Al/LDH intercalated sodium dodecyl sulfate. *Chemical Physics Impact*. **2023**, 6, 100214.
6. Bangari R. S., Yadav A., Sinha N. Experimental and theoretical investigations of methyl orange adsorption using boron nitride nanosheets. *Soft Matter*. **2021**, 17(9), 2640-2651.
7. Regti A. *et al.* Experimental and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. *Applied Surface Science*. **2016**, 390, 311-319.
8. Sandberg R. G. *et al.* Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange. *The Journal of Physical Chemistry*. **1972**, 76(26), 4023-4025.
9. Sholl, D. S., Steckel, J. A. Density functional theory: a practical introduction; John Wiley & Sons, 2022.
10. Zheng D., Yuan X. A., Ma J. Rationalization of pH-dependent absorption spectrum of o-methyl red in aqueous solutions: TD-DFT calculation and experiment study. *Acta Physico-Chimica Sinica*. **2016**, 32(1), 290-300.

11. Li H. *et al.* Functionalized silica nanoparticles: classification, synthetic approaches and recent advances in adsorption applications. *Nanoscale*. **2021**, 13(38), 15998-16016.
12. Liberman A. *et al.* Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface science reports*. **2014**, 69(2-3). 132-158.
13. Bagayoko D. Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice. *AIP Advances*. **2014**, 4(12), 127104.
14. Levine, I. N.; Busch, D. H.; Shull, H. Quantum chemistry; Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.
15. Zollinger H. Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. – John Wiley & Sons, 2003.
16. Bisht B. *et al.* Fluorescence spectral properties of methyl orange in homogeneous media. *Journal of Fluorescence*. **2021**, 31, 1787-1795.
17. Baena-Baldiris D., Montes-Robledo A., Baldiris-Avila R. Franconibacter sp., 1MS: A new strain in decolorization and degradation of azo dyes ponceau s red and methyl orange *ACS omega*. **2020**, 5(43). 28146-28157.
18. Mousavi S. H., Yaghoobi M., Asjadi F. Highly efficient adsorption of congo red and methyl orange dyes using mesoporous α -Mn₂O₃ nanoparticles synthesized with *Pyracantha angustifolia* fruit extract. *Scientific Reports*. **2024**, 14(1). 18505.
19. Cheng L., Ji Y., Liu X. Insights into interfacial interaction mechanism of dyes sorption on a novel hydrochar: Experimental and DFT study. *Chemical Engineering Science*. **2021**, 233, 116432.
20. Sandberg R. G. *et al.* Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange. *The Journal of Physical Chemistry*. **1972**, 76(26). 4023-4025.
21. Darwish A. A. A., Rashad M., AL-Aoh H. A. Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dyes and Pigments*. **2019**, 160, 563-571.
22. Abdulsalam K. A., Olagoke H., Oladosu I. A., Olawoye B. M., *et al.* Methyl Orange, An Organic Dye: Its Health Impact And Sorptive Removal From Waste Water. *International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT)*. **2022**, 33(1), 150-160.
23. Noguchi D. Methyl orange: A brief note on its structural changes. *International Research Journal of Science, Technology, Education, and Management*. **2024**, 4(2), 50-57.

24. Wu L. Xuewen Liu X., Lv G., Zhu R., *et al.* Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Scientific reports*. **2021**, *11*(1). 10640.
25. Jacquemin D., Perpète E.A., Scuseria G. E., Ciofini I., Adamo C. TD-DFT Performance for the Visible Absorption Spectra of Organic Dyes: Conventional versus Long-Range Hybrids. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123-135.
26. Cammi R., Cappelli C., Mennucci B., Tomasi J. (2009). Properties of Excited States of Molecules in Solution Described with Continuum Solvation Models. In: Leszczynski, J., Shukla, M. (eds) *Practical Aspects of Computational Chemistry*. Springer, Dordrecht.
27. Kumar P. S. V., Raghavendra V., Subramanian V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding. *J Chem Sci.* **2016**, *128*(10), 1527–1536.
28. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
29. Barca G. M. J., Bertoni C., Carrington L., Datta D. De Silva N., *et al.* Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of Chemical Physics*. **2020**, *152*(15), 154102.
30. AIMAll, Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019.
31. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1. XX. <http://avogadro.cc/>

32. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
33. GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.