

پیشنهاد تابعی‌های هیبریدی محدوده مجزا برای توصیف فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق

مجتبی علی‌پور^{۱*}، فاطمه وزیری علمدارلو^۲.

^۱ و ^{*} - نویسنده مسئول: استاد، رشته شیمی فیزیک، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(malipour@shirazu.ac.ir)

^۲ - دانشجوی، رشته شیمی فیزیک، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(fateme1996vaziri@gmail.com)

واژگان کلیدی: شکافت ناهمسان، فسفرسانس دمای اتاق، سیستم میزبان - میهمان، تابعی محدوده مجزا، تنظیم بهینه.

۱- مقدمه

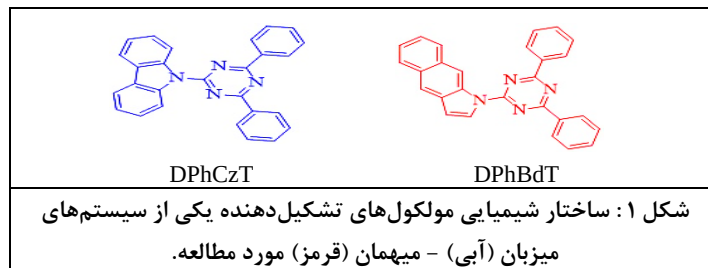
شکافت ناهمسان فرآیندی است که در آن اکسیتون یکتایی از طریق فرآیند انتقال بار بین مولکولی به اکسیتون‌های سه‌تایی تبدیل می‌شود. یک نمونه از شکافت ناهمسان مربوط به سیستم‌های میزبان - میهمان می‌باشد، جایی که چنین سیستم‌هایی با تنظیم برهمکنش بین مولکول‌های میزبان و میهمان می‌توانند جهت تشریح فسفرسانس دمای اتاق با کارایی بالا و طول عمر قابل ملاحظه مورد استفاده قرار گیرند (Yan et al., 2022). معیار مهم انرژی برای فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق بر اساس رابطه (۱) بیان می‌شود (Sun et al., 2023):

$$E_{\text{host}}(S_1) \approx E_{\text{host}}(T_1) + E_{\text{guest}}(T_1) \quad (1)$$

که در آن $E_{\text{host}}(S_1)$ و $E_{\text{host}}(T_1)$ به ترتیب مقادیر انرژی حالت‌های برانگیخته یکتایی و سه‌تایی میزبان و $E_{\text{guest}}(T_1)$ انرژی حالت برانگیخته سه‌تایی میهمان را نشان می‌دهند. در این مطالعه، تابعی‌های هیبریدی محدوده مجزا با تنظیم بهینه در چارچوب نظریه تابعی چگالی جهت توصیف فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق براساس رابطه (۱) و همچنین برای طراحی سیستم‌های مربوطه توسعه داده می‌شود.

۲- روش

ساختار شیمیایی جفت مولکول‌های تشکیل‌دهنده یکی از سیستم‌های میزبان - میهمان مورد مطالعه به همراه نام اختصاری آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. سایر ساختارهای مورد مطالعه نیز در مرجع (Sun et al., 2023) موجود هستند.



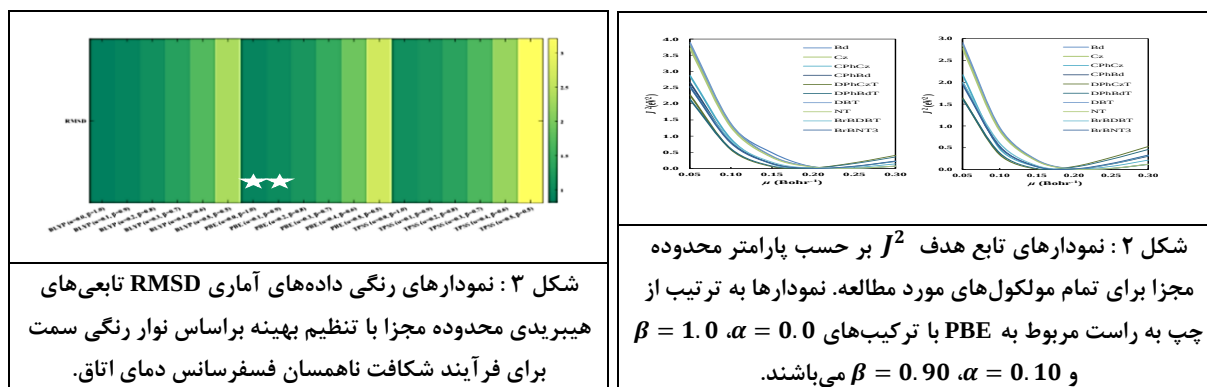
تابعی‌های هیبریدی محدوده مجزا دارای پارامترهای تنظیم‌پذیری هستند. در این تابعی‌ها، سهم‌های تبدیلی هارتری - فاک در نواحی کوتاه - برد و دور - برد به ترتیب با ضرایب‌های α و $\alpha + \beta$ مشخص می‌شود. همچنین، مقادیر پارامتر محدوده مجزا، μ ، از طریق کمینه کردن یک تابع هدف به صورت زیر به دست می‌آید:

$$J^2 = \sum_{i=0}^1 [e_{\text{HOMO}}^{\mu}(N+i) + IP^{\mu}(N+i)]^2 \quad (2)$$

که در آن ϵ_{HOMO} انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، IP پتانسیل یونش و N تعداد الکترون‌های سیستم است. در این مطالعه مقادیر ۰٪ تا ۵۰٪ با فاصله ۱۰٪ برای تبدیلی هارتلی - فاک کوتاه - برد (α) و همچنین مقادیر پارامتر محدودده مجزا بین ۰/۵ تا ۰/۳۰ با فاصله ۰/۰۵ (بر حسب Bohr^{-1}) در نظر گرفته شد. همچنین، شرط رفتار صحیح مجانبی $\alpha + \beta = 1$ اعمال شده است. از تقریب‌های تابعی چگالی مختلف BLYP، PBE، و TPSS و مجموعه پایه 6-31+G(d) استفاده شده است. اثرات حلال نیز با استفاده از مدل پیوسته قطبش‌پذیر بر اساس فرمول‌بندی معادله انتگرال مورد استفاده قرار گرفت. تمام محاسبات مربوط به روش‌های توسعه داده شده در نرم افزارهای GAUSSIAN09 و ORCA اجرا شده است.

۳- بحث

تنظیم بهینه پارامتر محدودده مجزا برای تمام جفت مولکول‌های مورد نظر در سیستم‌های میزبان - میهمان انجام شد. شکل ۲ نمودار مربوط به جفت مولکول‌های DPhCzT و DPhBdT و همچنین سایر مولکول‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با کمینه کردن تابع هدف در رابطه (۲) مقادیر پارامتر محدودده مجزا بهینه شده در محدوده ۰/۰۶ تا ۰/۳۰ (بر حسب Bohr^{-1}) برای تمام سیستم‌های مورد مطالعه به دست آمد. از این مقادیر برای طراحی تابعی‌های هیبریدی محدودده مجزا با تنظیم بهینه جهت توصیف فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق بر اساس برقراری رابطه (۱) استفاده شد و بررسی‌های آماری در برابر داده‌های مرجع تجربی با استفاده از معیار جذر میانگین مربع انحرافات (RMSD) صورت گرفت (شکل ۳). بر اساس نتایج، تابعی‌های مبتنی بر PBE و ترکیب‌های $\alpha = 0.0$ ، $\beta = 1.0$ و $\alpha = 0.10$ ، $\beta = 0.90$ با کمترین انحرافات نسبت به داده‌های تجربی (روش‌های ستاره‌دار در شکل ۳) را می‌توان به عنوان روش‌های قابل اطمینان و مقرون به صرفه برای توصیف فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق توصیه کرد.



۴- نتیجه‌گیری

در طی این تحقیق، چندین نوع از تابعی‌های هیبریدی محدودده مجزا با تنظیم بهینه که فرآیند شکافت ناهمسان فسفرسانس دمای اتاق را با صحت بالا و به شکل قابل اعتمادی توصیف می‌کنند، طراحی شد. در مقایسه با مدل‌های استاندارد با پارامترهای پیش‌فرض و همچنین سایر تقریب‌های محدودده مجزا، روش‌های طراحی شده توافق بهتری را با نتایج تجربی نشان می‌دهند.

منابع

- [1] Yan, X., Peng, H., Xiang, Y., Wang, J., Yu, L., Tao, Y., Li, H., Huang, W., & Chen, R. (2022). Recent advances on host-guest material systems toward organic room temperature phosphorescence. *Small*, 18(1), 2104073.
- [2] Sun, Q., Ren, J., Peng, Q., & Shuai, Z. (2023). Heterofission mechanism for pure organic room temperature phosphorescence. *Advanced Optical Materials*, 12(5), 2301769.