

توسعه تابعی‌های چگالی دوهیبریدی جدید برای پیش‌بینی انرژی‌های برانگیختگی در تابشگرهای دارای شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه

مجتبی علی‌پور^{۱*}، طاهره ایزدخواست فسائی^۲

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

(malipour@shirazu.ac.ir)

۲ - دانش آموخته دکتری، رشته شیمی فیزیک، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(t.izadkhast1996@gmail.com)

واژگان کلیدی: تابعی چگالی دوهیبریدی، انرژی برانگیختگی، شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه

۱- مقدمه

امروزه، مطالعه بر روی ترکیبات دارای شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه که در آن‌ها نقض قانون چندگانگی هوند رخ می‌دهد، مورد توجه قرار گرفته است (Wilson, 2024). حالات برانگیخته وارونه در این گروه از ترکیبات، مسیری را برای بهبود کارایی تابشگرهای نور فراهم می‌کنند و پیش‌بینی می‌شود که ترکیبات دارای شکاف وارونه انرژی به‌عنوان نسل پنجم از دیوهای آلی ساطع کننده نور مورد استفاده قرار گیرند.

از طرف دیگر، مطالعات نشان داده‌اند که پیش‌بینی انرژی حالات برانگیخته در این تابشگرها موضوعی بسیار چالش برانگیز و نیازمند رویکردهای نظری و محاسباتی است که بتوانند همبستگی الکترونی را تا حد زیادی لحاظ کنند. در این راستا، تابعی‌های چگالی دوهیبریدی به دلیل وجود عبارت تصحیح اختلالی مولر-پیلیست مرتبه دوم در عبارت انرژی همبستگی آن‌ها که برای حالات برانگیخته دوتایی لحاظ می‌شود، رویکردهای مناسبی برای این موضوع می‌باشند. بر این اساس، در پژوهش حاضر، علاوه بر ارزیابی گستره وسیعی از تابعی‌های دوهیبریدی موجود در مقالات علمی، چندین تابعی دوهیبریدی جدید برای تخمین ترتیب انرژی حالات برانگیخته در تابشگرهای دارای شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه طراحی می‌شوند.

۲- روش

به طور کلی، عبارت اصلی انرژی تبدلی-همبستگی تابعی‌های دوهیبریدی به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$E_{xc}^{DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + w_c^{MP2} E_c^{MP2} \quad (1)$$

جایی که، E_x^{DFA} و E_c^{DFA} به ترتیب انرژی‌های تبدلی و همبستگی تقریب تابعی چگالی هستند. همچنین، E_x^{HF} و E_c^{MP2} نیز به ترتیب انرژی‌های تبدلی هارتری-فاک و همبستگی اختلالی مولر-پیلیست مرتبه دوم هستند که به وسیله ضرائب w_x^{HF} و w_c^{MP2} مقیاس بندی می‌شوند. در اینجا، هدف ما طراحی تابعی‌های دوهیبریدی تبدلی محدوده مجزا و مقیاس شده با اسپین مخالف در چارچوب وابسته به زمان می‌باشد. به این منظور، ابتدا نسخه تابعی دوهیبریدی مقیاس شده با مؤلفه‌های اسپینی (جداسازی سهم‌های اسپین مشابه و اسپین مخالف انرژی همبستگی اختلالی مولر-پیلیست مرتبه دوم) بر روی تابعی‌های دوهیبریدی محدوده مجزا که در آن‌ها تبدلی نظریه تابعی چگالی و تبدلی هارتری-فاک به دو بخش کوتاه برد و دوربرد تقسیم می‌شوند، اعمال شده است. سپس با در نظر گرفتن برخی قیدهای ریاضیاتی و فیزیکی، نسخه طراحی شده مدل‌های دوهیبریدی

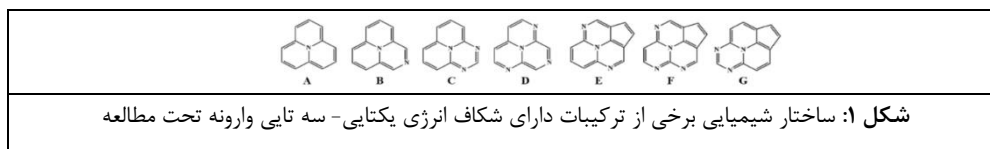
تبادلی محدوده مجزا (RSX-DH) مبتنی بر رویکرد مقیاس شده با اسپین مخالف (SOS) با نام "SOS0-CIS(D)-RSX-DH" به عنوان نتیجه پژوهش حاضر، براساس معادله ۲ اثبات می شود (Alipour, 2022):

$$E_{xc}^{SOS0-CIS(D)-RSX-DH} = w_x^{HF} E_x^{HF} + (1 - w_x^{HF}) E_x^{HF}(\mu) + (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA} - (1 - w_x^{HF}) E_x^{DFA}(\mu) + (1 - w_c^{MP2}) E_c^{DFA} + 4/3 w_c^{MP2} E_c^{OS MP2} \quad (2)$$

که در آن، پیشوند "SOS0-CIS(D)" نشان می دهد که طرح مقیاس شده با اسپین مخالف بر روی تابعی های دوهیبریدی اصلی و عبارات موجود در معادله انرژی وابسته به زمان اعمال شده است. همچنین، عدد "0" نیز به عدم استفاده از فرآیند تعیین پارامتر در برابر مجموعه محک زنی مرجع اشاره دارد. علاوه بر این، در معادله ۲، μ پارامتر محدوده مجزا است که تعامل بین بخش های کوتاه برد و دوربرد را نشان می دهد. به منظور انجام محاسبات مربوط به تخمین انرژی های برانگیختگی، از تقریب معروف و پرکاربرد پردیو-برک-ارزنرهوف (PBE) برای عبارات انرژی تبادلی و همبستگی در مدل های طراحی شده استفاده شده است. همچنین، مقادیر غیر تجربی پارامتر محدوده مجزا محاسبه شده مبتنی بر قید بازیابی انرژی دقیق اتم هیدروژن نیز در محاسبات در نظر گرفته شده اند.

۳- بحث

به عنوان یک مجموعه معیار قابل اعتماد، تعداد گسترده ای از مولکول های دارای شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه در نظر گرفته شده اند. ساختار شیمیایی برخی از سیستم های مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است. ساختار سایر ترکیبات در نظر گرفته شده نیز در مرجع ۲ ارائه شده اند (Alipour, 2022).



ابتدا، محاسبات مربوط به شکاف انرژی یکتایی-سه تایی برای تابشگرهای مورد مطالعه با استفاده از تابعی های دوهیبریدی طراحی شده و همچنین گستره وسیعی از تابعی های دوهیبریدی از گروه های مختلف و مجموعه پایه def2-TZVP در برنامه ORCA اجرا شده اند. بررسی نتایج نشان می دهد که برخی از تابعی های دوهیبریدی با اجزای خاصی توانسته اند شکاف وارونه انرژی را برای تمام تابشگرهای تحت مطالعه پیش بینی کنند. به طور خاص تابعی دوهیبریدی طراحی شده -SOS0-CIS(D)-PBE-QIDH که در آن از مدل دوهیبریدی با انتگرالده درجه دوم (QIDH) استفاده شده است، با کمترین مقادیر داده های آماری نسبت به مقادیر مرجع، عملکرد قابل اطمینانی را در مقایسه با سایر مدل های دوهیبریدی طراحی شده و همچنین گستره وسیعی از تابعی های دوهیبریدی ارزیابی شده برای پیش بینی شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه از خود نشان داده است.

۴- نتیجه گیری

در مجموع، مشخص شد که تابعی چگالی دوهیبریدی طراحی شده -SOS0-CIS(D)-PBE-QIDH، روش قابل اطمینانی برای مطالعه سیستم های دارای شکاف انرژی یکتایی-سه تایی وارونه می باشد.

منابع و مراجع

- [1] Wilson, K. D., Styers, W. H., Wood, S. A., Woods, R. C., McMahon, R. J., Liu, Z., Yang, Y., & Garand, E. (2024). Spectroscopic quantification of the inverted singlet-triplet gap in pentaazaphenylene. *Journal of the American Chemical Society*, 146(23), 15688-15692.
- [2] Alipour, M. & Izadkhast, T. (2022). Do any types of double-hybrid models render the correct order of excited state energies in inverted singlet-triplet emitters? *The Journal of Chemical Physics*, 156(16), 064302.