

Звіт
за другий рік навчання в аспірантурі

Квантово-хімічне моделювання процесів електронного переносу за участю частково гідрованих нітрогенвмісних гетероциклів

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: Д.Х.Н., ПРОФ. ДЕСЕНКО С. М.

АСПІРАНТ 2-ГО РОКУ НАВЧАННЯ: ШИШКІНА МАРІЯ ОЛЕГІВНА

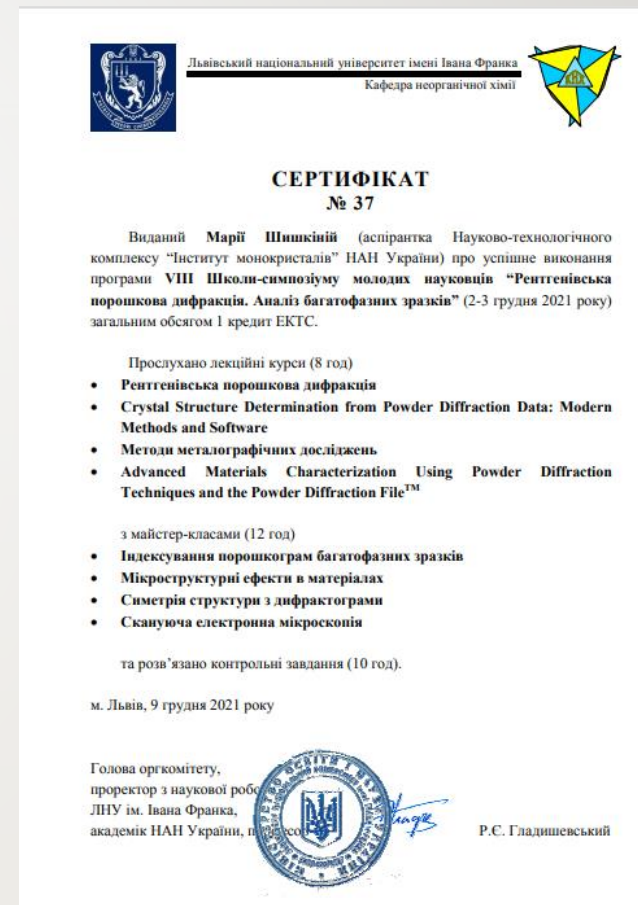
Освітня складова другого року аспірантури

- Освітню складову навчання за другий рік аспірантури було виконано в повному обсязі. Було вивчено та складено іспити за наступними дисциплінами:

	Навзва	Оцінка
1.	Підготовки наукових публікацій та проектів	5
2.	Сучасні методи синтезу та аналізу	5
3.	Будова речовини та сучасні методи дослідження	5

VIII Школа-симпозіум молодих науковців «Рентгенівська порошкова дифракція. Аналіз багатофазних зразків»

- **Загальний обсяг:** 1 кредит ЕКТС
- **Прослухано лекційні курси** (8 год)
 - Рентгенівська порошкова дифракція
 - Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data: Modern Methods and Software
 - Методи металографічних досліджень
 - Advanced Materials Characterization Using Powder Diffraction Techniques and the Powder Diffraction File™
- **З майстер-класами** (12 год)
 - Індексуння порошкограм багатофазних зразків
 - Мікроструктурні ефекти в матеріалах
 - Симетрія структури з дифрактограми
 - Скануюча електронна мікроскопія
- **Та розв'язано контрольні завдання** (10 год)



Наукова складова

- **Мета:** вивчення впливу методу розрахунку та базисного набору на різницю першого та другого потенціалів іонізації як маркеру вірогідності електрофільного заміщення в азолопіримідинах.
- **Досліджувані моделі:**
 - ✓ Вакуум (моделювання внутрішніх властивостей молекули)
 - ✓ РСМ (вода) (моделювання неспецифічного впливу розчинника)
 - ✓ H₂O + РСМ (вода) (моделювання специфічного та неспецифічного впливу розчинника)
- **Методи дослідження:**
 - ✓ UMP2
 - ✓ UB3LYP
 - ✓ UHF
- **Базиси дослідження**
 - ✓ 6-311G(d,p)
 - ✓ 6-311+G(d,p)
 - ✓ 6-311++G(d,p)
 - ✓ cc-pVTZ
 - ✓ cc-pVQZ
 - ✓ aug-cc-pVDZ
 - ✓ cc-pVDZ

Перший та другий потенціали іонізації та їх різниця (вакуум), eV

Метод	Базис	Дигідропіридин			Дигідропіримідин			Піроло піримідин		
		I_1	I_2	$I_1 - I_2$	I_1	I_2	$I_1 - I_2$	I_1	I_2	$I_1 - I_2$
UMP2	6-311G(d,p)	7.52	4.10	3.42	8.22	4.74	3.48	6.99	4.59	2.40
	6-311+G(d,p)	7.66	4.25	3.41	8.40	4.89	3.51	7.14	4.76	2.38
	6-311++G(d,p)	7.65	4.25	3.40	8.40	4.89	3.51	7.14	4.77	2.37
	cc-pVDZ	7.41	4.00	3.41	8.09	4.62	3.47	6.92	4.50	2.42
	cc-pVTZ	7.71	4.32	3.39	8.38	4.95	3.43	7.19	4.79	2.40
	cc-pVQZ	7.82	4.42	3.40	8.50	5.05	3.45	7.29	4.89	2.40
	aug-cc-pVDZ	7.71	4.30	3.41	8.41	4.94	3.47	7.21	4.79	2.42
UB3LYP	6-311G(d,p)	6.92	5.11	1.81	7.62	5.64	1.98	6.53	5.31	1.22
	6-311+G(d,p)	7.02	5.23	1.79	7.74	5.76	1.98	6.63	3.26	3.37
	6-311++G(d,p)	7.02	5.23	1.79	7.74	5.76	1.98	6.63	5.43	1.20
	cc-pVDZ	6.82	5.02	1.80	7.48	5.53	1.95	6.44	5.23	1.21
	cc-pVTZ	7.23	5.14	2.09	7.65	5.65	2.00	6.57	5.34	1.23
	cc-pVQZ	6.99	5.18	1.81	7.69	5.70	1.99	6.60	5.38	1.22
	aug-cc-pVDZ	6.98	5.21	1.77	7.68	5.72	1.96	6.61	5.41	1.20
UHF	6-311G(d,p)	5.83	4.72	1.11	6.53	5.15	1.38	5.35	4.99	0.36
	6-311+G(d,p)	5.91	4.80	1.11	6.62	5.24	1.38	5.43	5.08	0.35
	6-311++G(d,p)	5.91	4.80	1.11	6.62	5.24	1.38	5.43	5.08	0.35
	cc-pVDZ	5.78	4.67	1.11	6.46	5.08	1.38	5.32	4.95	0.37
	cc-pVTZ	5.86	4.71	1.19	6.55	5.12	1.43	5.36	4.97	0.39
	cc-pVQZ	5.88	4.73	1.15	6.58	5.15	1.43	5.39	5.00	0.39
	aug-cc-pVDZ	5.87	4.78	1.09	6.56	5.19	1.37	5.40	5.05	0.35

Перший та другий потенціали іонізації та їх різниця, РСМ, eV

Метод	Базис	Дигідропіридин			Дигідропіримідин			Піроло піримідин		
		I_1	I_2	$I_1 - I_2$	I_1	I_2	$I_1 - I_2$	I_1	I_2	$I_1 - I_2$
UMP2	6-311G(d,p)	5.43	2.01	3.42	5.96	2.58	3.38	5.12	2.66	2.46
	6-311+G(d,p)	5.57	2.16	3.41	6.14	2.75	3.39	5.27	2.82	2.45
	6-311++G(d,p)	5.57	2.16	3.41	6.14	2.74	3.40	5.27	2.82	2.45
	cc-pVDZ	5.32	1.91	3.41	5.83	2.47	3.36	5.04	2.56	2.48
	cc-pVTZ	5.61	2.22	3.39	6.12	2.79	3.33	5.30	2.85	2.45
	cc-pVQZ	5.72	2.32	3.40	6.24	2.90	3.34	5.41	2.95	2.46
	aug-cc-pVDZ	5.61	2.21	3.40	6.16	2.80	3.36	5.33	2.85	2.48
UB3LYP	6-311G(d,p)	7.03	2.99	4.04	5.40	3.41	1.99	4.64	3.36	1.28
	6-311+G(d,p)	7.05	3.10	3.95	5.53	3.54	1.99	4.74	3.47	1.27
	6-311++G(d,p)	7.05	3.10	3.95	5.53	3.54	1.99	4.74	3.47	1.27
	cc-pVDZ	6.94	2.89	4.05	5.26	3.29	1.97	4.54	3.26	1.28
	cc-pVTZ	4.83	3.00	1.83	5.42	3.42	2.00	4.66	3.36	1.30
	cc-pVQZ	4.86	3.04	1.82	5.47	3.47	2.00	4.70	3.40	1.30
	aug-cc-pVDZ	7.00	3.07	3.93	5.46	3.50	1.96	4.70	3.41	1.29
UHF	6-311G(d,p)	3.69	2.56	1.13	4.28	2.88	1.40	3.49	2.99	0.50
	6-311+G(d,p)	3.77	2.64	1.13	4.38	2.98	1.40	3.57	3.07	0.50
	6-311++G(d,p)	3.77	2.64	1.13	4.38	2.97	1.41	3.57	3.07	0.50
	cc-pVDZ	3.64	2.51	1.13	4.21	2.81	1.40	3.45	2.94	0.51
	cc-pVTZ	3.71	2.54	1.17	4.30	2.86	1.44	3.48	2.95	0.53
	cc-pVQZ	3.73	2.56	1.17	4.33	2.89	1.44	3.78	2.98	0.80
	aug-cc-pVDZ	3.73	2.62	1.11	4.33	2.93	1.40	3.53	3.03	0.50

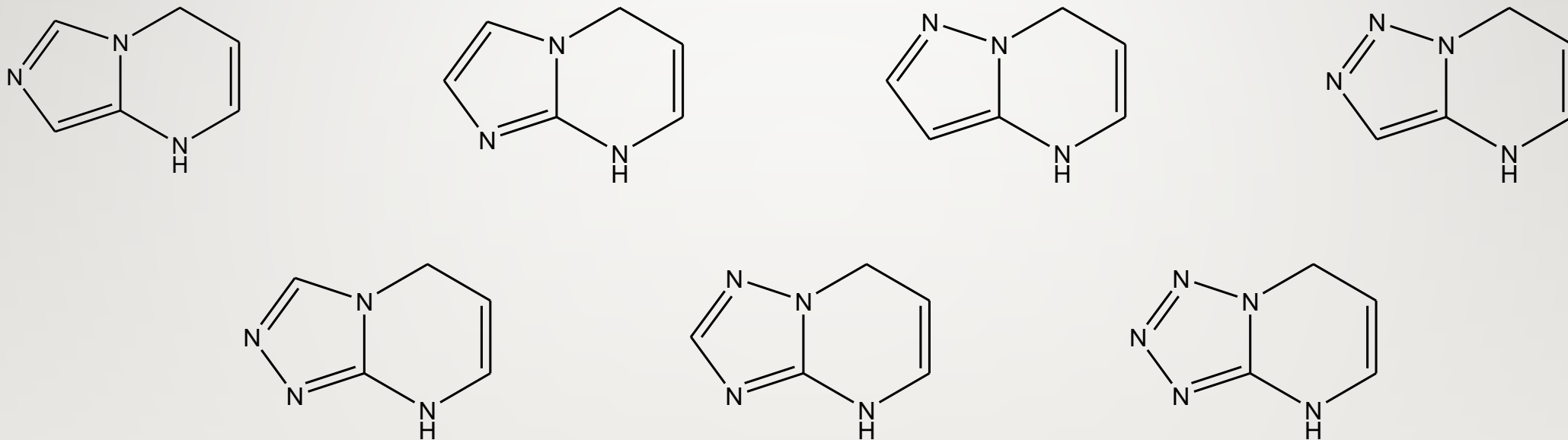
Перший та другий потенціали іонізації та їх різниця, H₂O+PCM, eV

Метод	Базис	Дигідропіридин			Дигідропіримідин			Піроло піримідин		
		I ₁	I ₂	I ₁ -I ₂	I ₁	I ₂	I ₁ -I ₂	I ₁	I ₂	I ₁ -I ₂
UMP2	6-311G(d,p)	5.24	1.81	3.43	5.79	2.37	3.42	5.00	2.45	2.55
	6-311+G(d,p)	5.43	2.00	3.43	6.01	2.58	3.43	5.17	2.65	2.52
	6-311++G(d,p)	5.43	2.01	3.42	6.01	2.58	3.43	5.17	2.65	2.52
	cc-pVDZ	5.12	1.70	3.42	5.65	2.25	3.40	4.90	2.34	2.56
	cc-pVTZ	5.45	2.05	3.40	5.98	2.61	3.37	5.20	2.67	2.53
	cc-pVQZ	5.58	2.17	3.41	6.11	2.73	3.38			
	aug-cc-pVDZ	5.47	2.07	3.40	6.04	2.64	3.40	5.24	2.69	2.55
UB3LYP	6-311G(d,p)	4.62	2.79	1.83	5.19	3.19	2.00	4.48		
	6-311+G(d,p)	4.75	2.94	1.81	5.36	3.36	2.00	4.61	3.32	1.29
	6-311++G(d,p)	4.75	2.94	1.81	5.36	3.36	2.00	4.61	3.32	1.29
	cc-pVDZ	4.49			5.03	3.04	1.99	4.35	3.05	1.30
	cc-pVTZ	4.66	2.83	1.83	5.24	3.23	2.01	4.52	3.20	1.32
	cc-pVQZ	4.71	2.88	1.83	5.30	3.28	2.02	4.57	3.25	1.32
	aug-cc-pVDZ	4.70	2.91	1.79	5.29	3.31	1.98	4.57	3.28	1.29
UHF	6-311G(d,p)	3.50	2.39	1.11	4.09	2.71	1.38	3.36	2.85	0.51
	6-311+G(d,p)	3.61	2.50	1.11	4.22	2.83	1.39	3.47	2.95	0.52
	6-311++G(d,p)	3.61	2.50	1.11	4.22	2.83	1.39	3.46	2.95	0.51
	cc-pVDZ	3.44	2.33	1.11	4.01	2.63	1.38	3.31		
	cc-pVTZ	3.54	2.39	1.15	4.13	2.71	1.42	3.38	2.83	0.55
	cc-pVQZ	3.58			4.18	2.75	1.43	3.42	2.86	0.56
	aug-cc-pVDZ	3.58	2.48	1.10	4.17	2.79	1.38	3.44	2.91	0.53

Результати

- Розраховане значення першого та другого потенціалів іонізації залежить від методу та базисного набору, в той час як різниця потенціалів іонізації є менш чутливою до базисного набору.
- Розраховані різниці потенціалів іонізації методами HF та MP2 виявилися майже не чутливими до моделювання впливу розчинника.
- Розрахунки методом V3LYP з урахуванням тільки неспецифічного впливу поляризуючого оточення дають різницю потенціалів іонізації майже таку саму, як і розрахунки методом MP2, але є значно дешевшими і можуть бути застосовані до досить великих молекул.

Дослідження впливу положення та кількості гетероатомів на різницю потенціалів іонізації



Метод розрахунку: B3LYP/ cc-pVTZ (PCM, вода)

Дякую за увагу!