

Formulár ZK - Záverečná karta projektu

Riešiteľ: RNDr. Miroslav Medveď, PhD.	Evidenčné číslo projektu: APVT-20-009504
Názov projektu: Vývoj a aplikácie metodológie výpočtov nelineárnych optických vlastností organických molekúl	

Na ktorých pracoviskách bol projekt riešený:	Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici
Ktoré zahraničné pracoviská spolupracovali pri riešení (názov, štát):	Département de chimie, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgicko
	Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes (ICE-HT), Foundation for Research and Technology (FORTH), Patras, Grécko

Udelené patenty alebo podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory vychádzajúce z výsledkov projektu:	

Publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu (uved'te i publikácie prijaté do tlače alebo pripravované): <i>Uvádzajte maximálne päť najvýznamnejších publikácií.</i>	Medveď, M., Černušák, I., Kedžuch, S., Noga, J.: Electric properties of cyanoborane isomers, <i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> vol. 70 (8), 2005, pp. 1055-1081.
	Xenogiannopoulou, E., Medveď, M., Iliopoulos, K., Couris, S., Papadopoulos, M. G., Bonifazi, D., Soombar, C., Mateo-Alonso, A., Prato, M.: Non-linear Optical Properties of Ferrocene- and Porphyrin-[60]fullerene Dyads, <i>ChemPhysChem</i> , vol. 8 (7), 2007, pp. 1056-1064.
	Jacquemin, D., Perpète, E. A., Medveď, M., Scalmani, G., Frisch, M. J., Kobayashi, R., Adamo, C.: First hyperpolarizabilities of polymethineimine with long-range corrected functionals, <i>J. Chem. Phys.</i> , vol. 126, 2007, 191108.
	Medveď, M., Noga, J., Jacquemin, D., Assfeld, X., Perpète, E. A.: NLO Responses of Small Polymethineimine Oligomers: a CCSD(T) study. <i>Journal of Molecular Structure: THEOCHEM</i> , vol. 821, 2007, 160-165
	Medveď, M., Stachová, M., Jacquemin, D., André, J.-M., Perpète, E. A.: A generalized Romberg differentiation procedure for calculation of hyperpolarizabilities. <i>Journal of Molecular Structure: THEOCHEM</i> , vol. 847, 2007, 39-46.

V čom vidíte uplatnenie výsledkov tohto projektu:	Hlavné uplatnenie výsledkov projektu vidíme v oblasti štúdia a dizajnu NLO materiálov. Na základe hlbšieho poznania vzťahu medzi štruktúrou a NLO vlastnosťami systémov s konjugovaným systémom násobných väzieb bude možné navrhovať nové kvalitnejšie NLO materiály. My sme riešením projektu prispeli k štúdiu známych (napr. polymetylénimín) ako aj nových perspektívnych NLO materiálov (napr. oligoméry na báze bóru, uhlíka a dusíka – BCN oligoméry, ale aj komplexov fullerénu s elektrón-donorovou skupinou). Okrem toho sme overili vhodnosť nových DFT metód pre výpočty NLO vlastností a navrhli sme novú metódu na získavanie numerických derivácií prvého a vyšších rádov.
--	--

Podpisom záverečnej karty riešiteľ vyjadruje svoj súhlas ku zverejneniu údajov v nej uvedených.

Podpis riešiteľa:

Dátum:

Charakteristika výsledkov

Evidenčné číslo: APVT-20-009504

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - slovensky:

1. Navrhli sme a úspešne aplikovali novú zovšeobecnenú Rombergovu metódu numerického derivovania, ktorá je v porovnaní s pôvodnou Rombergovou metódou efektívnejšia a robustnejšia pri eliminácii ako zaokrúhľovacích chýb tak aj chýb pochádzajúcich od vyšších členov v Taylorovom rozvoji.
2. Pri posudzovaní vhodnosti vybraných DFT metód pre výpočty NLO vlastností sme využili vysokú citlivosť β/N oligomérov PMI na kvalitu použitej metódy. Okrem konvenčných čistých a hybridných DFT funkcionálov sme aplikovali Yikurov et al. prístup LC-DFT a Yanaiov et al. prístup CAM-B3LYP, označované aj ako LR-DFT prístupy. Zistili sme, že na rozdiel od konvenčných DFT metód LR-DFT prístupy kvalitatívne správne predpovedajú priebeh závislosti β/N na dĺžke molekulového reťazca.
3. Študovali sme NLO vlastnosti troch typov oligomérov na báze bóru, uhlíka a dusíka - konkrétne oligomérov typu $(\text{HCNBH})_n$ (typ 1), $\{\text{H}\}(\text{HCNB})_n\text{H}$ (typ 2) a $\text{H}(\text{HCNBH})_n\text{H}$ (typ 3). Kým prvý typ sa vyznačuje pomerne veľkou šírkou zakázaného pásu (7,5-7,6 eV), u druhého je táto šírka podstatne menšia (2,8-3,9 eV) a navyše oligoméry s párnym n sú planárne. Typ 3 bol navrhnutý po zistení multireferenčného charakteru základného stavu oligomérov typu 1. Zistili sme, že tieto skutočnosti sa výrazne prejavili v ich NLO vlastnostiach.
4. V nadväznosti na predchádzajúce práce Jacquemina *et al.* sme spočítali NLO vlastnosti oligomérov PMI pomocou kvalitnejších výpočtových metód, konkrétne metódou spriahnutých klastrov so zahrnutím vplyvu triexcitácií (CCSD(T)).
5. Porovnávali sme teoreticky vypočítané hodnoty druhej hyperpolarizovateľnosti elektrón-donorových derivátov fullerénu v statickom limite s experimentálnymi hodnotami získanými meraním elektro-optického Kerrovho javu (EOKE experimenty) v oblasti viditeľného svetla a v blízkej IČ oblasti.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - anglicky:

1. A new generalized Romberg method for numerical differentiation has been proposed and successfully applied. It was shown that the new method is more efficient and robust in elimination of rounding and truncation errors than the original Romberg method.
2. When analyzing the suitability of selected DFT methods for calculations of nonlinear optical (NLO) properties we used a high sensitivity of β/N to the quality of theoretical method in case of PMI oligomers. Besides pure and hybrid DFT functionals we applied the LC-DFT approach by Yikura et al. and the CAM-B3LYP approach by Yanai et al., both referred also to as the LR-DFT approaches. We found that the LR-DFT methods (contrary to conventional DFT methods) qualitatively correctly describe the evolution of β/N on chain-length.
3. Three type of oligomers based on boron, carbon and nitrogen (BCN) – namely oligomers $(\text{HCNBH})_n$ (typ 1), $\{\text{H}\}(\text{HCNB})_n\text{H}$ (typ 2) a $\text{H}(\text{HCNBH})_n\text{H}$ (typ 3) have been studied. While the first one exhibits a relatively wide band-gap (7,5-7,6 eV), in case of the type 2 it is significantly smaller (2,8-3,9 eV). Oligomers of type 3 were proposed due to multireference character of the type 1 oligomers. It was found that these facts have a big impact on their NLO properties.
4. Following the work by Jacquemin *et al.* we calculated NLO properties of PMI oligomers using more accurate theoretical methods, namely the coupled cluster method with non-iterative triples (CCSD(T)).
5. Theoretical data on static second hyperpolarizability of electron-donor fullerene derivatives have been compared with experimental data obtained with the electro-optic Kerr effect (EOKE) measurements in near-IR and VIS ranges.

Podpis riešiteľa: