

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕСИММЕТРИЧНОЙ И СИММЕТРИЧНОЙ МОЛЕКУЛАХ ДИЦИАНОМЕТИЛЕНПИРАНА

© 2015 г. О. К. Базыль, В. А. Светличный

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, 634050 Томск, Россия

E-mail: okbazyl@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.06.2014 г.

Методами квантовой химии и оптической спектроскопии исследовано электронное строение и фотофизические процессы в дицианометиленпиранах — DCM и *bis*-DCM. Теоретически изучена зависимость спектрально-люминесцентных и протонноакцепторных свойств для *транс*- и *цис*-конформеров, проанализировано влияние геометрии пиранового кольца на указанные свойства и эффективность внутримолекулярных фотофизических процессов в этих молекулах. Проведено моделирование и изучено влияние процесса *транс-цис*-фотоизомеризации на спектрально-люминесцентные свойства.

DOI: 10.7868/S0030403415010043

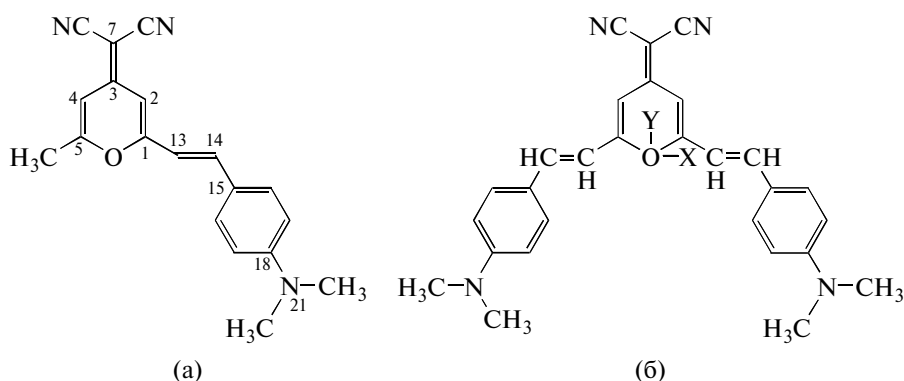
ВВЕДЕНИЕ

Мероцианиновый краситель 4-(дицианометилен)-2-метил-6[*пара*-(диметиламино)стирил]-4H-пиран (DCM) — известный флуорофор, используемый в перестраиваемых лазерах, нелинейной оптике, электролюминесцентных устройствах и солнечных ячейках [1–4]. Благодаря большому стоксову сдвигу, приводящему к слабому перекрыванию спектров поглощения и флуоресценции и, следовательно, малым потерям на реабсорбцию, краситель DCM эффективен при использовании в конверторах излучения, в том числе в люминесцентных солнечных концентраторах [5, 6]. Молекула DCM — важная основа ряда новых высокоэффективных красителей, используемых в оптических технологиях [7–10].

Характерной особенностью DCM, определяющей его функциональные свойства, является од-

новременное присутствие в составе молекулы донорной и акцепторной групп, соединенных между собой ненасыщенным мостиком (рис. 1а), что приводит к заметному разделению зарядов разноименных знаков уже в основном состоянии, которое увеличивается при возбуждении молекулы. Разделение заряда в молекуле DCM обеспечивает ей значительный дипольный момент как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях и определяет ее электрические свойства [3, 8]. По этой же причине положение полос поглощения и флуоресценции зависит от полярности растворителя.

Оптические свойства и фотопроцессы в молекуле DCM и ее производных вызывают значительный интерес для исследователей [5, 11–20]. В работах [5, 11–14, 17, 20] экспериментально изучены процессы излучательного и безызлуча-

Рис. 1. Структурные формулы молекул *транс*-изомеров DCM (а) и *bis*-DCM (б).

тельного распада флуоресцентного состояния DCM и его замещенных, влияние свойств растворителя, температуры и строения донорного и акцепторного фрагментов на фотофизические процессы в молекулах. В том числе рассмотрена реакция *транс-цис*-фотоизомеризации, которая может иметь заметный квантовый выход в неполярных растворителях, что приводит к одновременному присутствию в среде *транс*- и *цис*-изомеров [5, 11]. Присутствие в молекуле DCM по разным сторонам этиленового фрагмента групп с противоположными донорно-акцепторными свойствами приводит к уменьшению двоевязанного характера этиленовой связи, что облегчает вращение вокруг нее. О том же свидетельствуют и результаты оптимизации геометрии молекулы DCM в основном и возбужденном состояниях, которые отмечают выровненность длин C—C-связей этиленового фрагмента до полуторных в основном состоянии [21]. В работах [15, 16, 18, 19] молекулы данного ряда исследуются методами квантовой химии. В [18] выполнены теоретические расчеты спектров и констант скоростей фотофизических процессов распада флуоресцентного состояния S_1 в изолированной молекуле DCM методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией [22], которые показали, что без учета процесса фотоизомеризации в изолированной молекуле с флуоресценцией конкурируют внутренняя и синглет-триплетная конверсии. Отношение констант скоростей излучательного и безызлучательных процессов в DCM ($k_r = 2 \times 10^8 > k_{\text{БК}} = 10^8 > k_{(S_1 \rightarrow T_3)} = 10^7 \text{ с}^{-1}$) дает величину рассчитанного квантового выхода флуоресценции $\Phi_f = 0.6$, соответствующую экспериментальным значениям в полярных растворителях [17]. Исследования спектра молекулы DCM, проведенные другими полуэмпирическими [19] и *ab initio* методами [15, 16], в отличие от результатов [18] заметно расходятся с экспериментом по энергиям и/или по силе осцилляторов электронных переходов, формирующих полосы в спектре поглощения, что говорит о сложности задачи. Отметим, что во всех упомянутых работах расчеты выполнены только для *транс*-изомеров с одной конформацией пиранового цикла, в полной мере не исследованы и протонно-акцепторные свойства DCM. Стоит отметить, что симметрично замещенная молекула *bis*-DCM (рис. 1б) [18, 14] и ее производные изучены в гораздо меньшей степени.

Цель настоящей работы — исследование методами квантовой химии особенностей электронного строения, эффективности фотофизических процессов и протонноакцепторных свойств *транс*- и *цис*-изомеров мероцианиновых красителей

DCM и *bis*-DCM при двух конфигурациях пиранового цикла (“ванна” и “кресло”). Актуальность работы определяется необходимостью в рамках единого подхода интерпретировать не только электронные спектры и рассчитать константы внутримолекулярных фотофизических процессов, но и рассмотреть процесс внутримолекулярного переноса заряда и оценить протонноакцепторные свойства основного и электронно-возбужденных состояний молекул, что важно для их практического использования в оптоэлектронике.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Красители DCM и *bis*-DCM синтезированы О.В. Пономаревой (ООО “НПФ “Делтакор”), их структура подтверждена стандартными методами спектроскопии ЯМР, чистота красителей контролировалась методом тонкослойной хроматографии. Для сравнения также использовался краситель DCM производства Radiant Dyes Chemie.

Экспериментальные исследования спектров поглощения, флуоресценции и анизотропии возбуждения флуоресценции (поляризационных спектров) [23] проводились с помощью спектрофлуориметра CM2203 (ЗАО “СОЛАР”) и спектрофотометра Cary 100 (Varian).

Квантово-химические расчеты спектров и констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов распада флуоресцентного состояния выполнены полуэмпирическим методом ЧПДП с параметризацией [22]. При выборе геометрии молекул были использованы усредненные длины связей и валентные углы согласно [24] и проведена оптимизация структуры молекулы, которая показала, что пирановый цикл имеет не плоское строение. Расчеты были проведены для случая, когда атомы углерода 1, 2, 4 и 5 пиранового цикла (рис. 1) выведены из молекулярной плоскости на $Z = -0.2 \text{ \AA}$, атомы C_3 и O_6 — на $Z = 0.2 \text{ \AA}$ (“ванна”) и при $Z(O_6) = -0.6 \text{ \AA}$ (“кресло”). Для таких значений координат Z в обеих конформациях пиранового цикла *транс*- и *цис*-изомеров длины химических связей одинаковы. При расчете *цис*-изомеров в стерически ненапряженных молекулярных структурах угол между плоскостями пиранового и фенильного (вместе с диметиламино-группой) фрагментов взят равным 70° . Хотя стоков сдвиг полосы флуоресценции в исследованных молекулах не превышает 3000 см^{-1} , при расчете спектра флуоресценции были учтены изменения длин химических связей путем расчета заселенностей связей в основном и возбужденном состояниях по Малликену [25].

Таблица 1. Энергии (E_n), сила осцилляторов (f) и поляризация (P) $S_0 \rightarrow S_n$ -переходов для различных конформаций молекул DCM и *bis*-DCM*

Расчет								Эксперимент			
“Ванна”				“Кресло”				<i>n</i> -гексан	вазелиновое масло		этилацетат
								поглоще- ние	поглоще- ние	поляри- зация	поглоще- ние
S_n	$E_n, \text{см}^{-1}$	f	P	S_n	$E_n, \text{см}^{-1}$	f	P	S_n			
Транс-изомер DCM											
1	21320	0.682	Y	1	21612	0.532	Y	22000	21800		22000
2	26120	0.134	X	2	25380	0.259	X			25600	
3	28430	0.253	X	3	29410	0.188	X			27500	
4	31760	0.450	Y	4	32260	0.354	Y				
6	32800	0.070	X	6	32840	0.126	X, Y			33000	
Цис-изомер DCM											
1	22470	0.561	X	1	22650	0.497	X	22000	21800		22000
4	30830	0.052	Y	4	32090	0.084	Z			25600	
5	32150	0.077	X, Z	5	32740	0.064	X			27500	
6	32830	0.061	Y	6	32800	0.172	X, Y			33000	
Транс-изомер bis-DCM											
1	21550	0.770	Y	1	21250	0.678	Y	22200	21600		21000
2	24270	0.570	X	2	24900	0.570	X			25000	
3	27500	0.117	X	3	27980	0.114	X			28000	
4	30940	0.676	Y	4	31080	0.767	Y				
8	33060	0.423	X	8	33020	0.161	X			33000	
Цис-изомер bis-DCM											
1	22640	0.379	Y	1	21780	0.306	Y	22200	21600		21000
2	26190	0.233	X	2	22620	0.211	X, Y			25000	
3	28640	0.155	X	3	29270	0.212	X			28000	
7	32940	0.114	Z	8	33080	0.116	Z			33000	

* В таблице приведены характеристики электронных переходов $\pi\pi^*$ -типа, формирующих интенсивность полос в экспериментальных спектрах поглощения DCM и *bis*-DCM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Природа электронных состояний и спектры поглощения

Согласно расчетам, длинноволновую полосу спектра поглощения в *транс*-изомерах DCM и *bis*-DCM формирует переход $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$, поляризованный вдоль короткой оси молекулы. Переход $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ менее интенсивен и на фоне первого сильного перехода слабо проявляется в спектре поглощения, но, поскольку поляризован перпендикулярно переходу $S_0 \rightarrow S_1$, хорошо различим в спектрах анизотропии флуоресценции. Аналогичная ситуация наблюдается и для других высоколежащих переходов с поляризацией, отличной от поляризации перехода $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi^*)$ (табл. 1). Таким образом, поглощение в области

до 33000 см^{-1} создает еще несколько электронных переходов $\pi\pi^*$ -типа с различной поляризацией.

Сопоставление результатов расчета *транс*-изомеров DCM и *bis*-DCM с различными конфигурациями пиранового цикла (“ванна” или “кресло”) показывает, что обе конфигурации дают близкие по энергии и интенсивности электронные переходы со сходной поляризацией и не имеют принципиальных различий при формировании спектра поглощения в видимой и ближней УФ областях спектра (табл. 1).

Сравнительный анализ экспериментальных спектров, орбитальной природы электронно-возбужденных состояний (табл. 1) и локализации МО, образующих состояния $S_1(\pi\pi^*)$ (рис. 2) молекул *транс*-изомеров DCM и *bis*-DCM, показал,

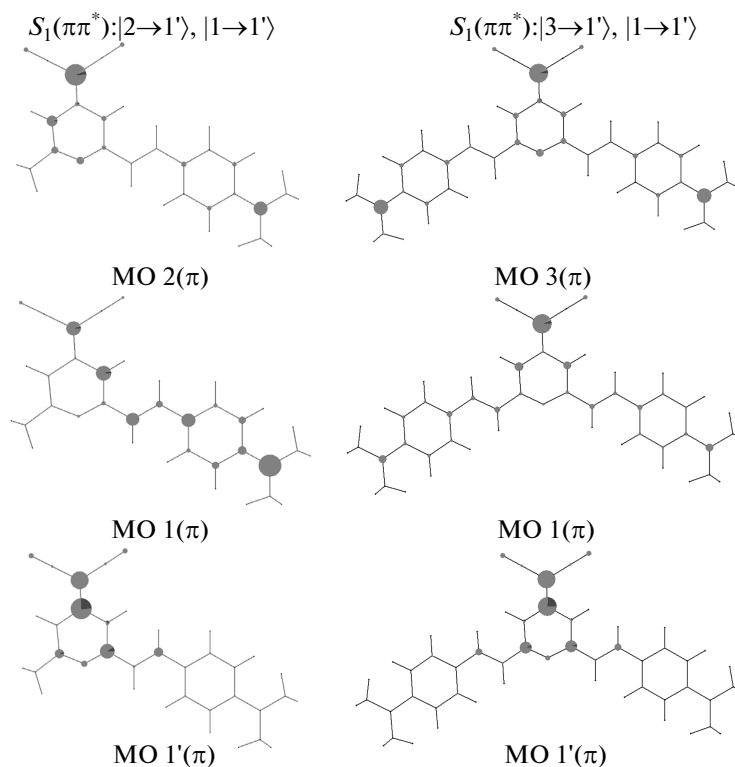


Рис. 2. Локализация молекулярных орбиталей (МО), участвующих в образовании состояния $S_1(\pi\pi^*)$ *транс*-изомеров молекул DCM и *bis*-DCM.

что электронные переходы этих молекул подобны. Введение в *транс*-изомер DCM второй донорной группы (переход к *bis*-DCM) сопровождается незначительным коротковолновым сдвигом максимумов полос в экспериментальных спектрах поглощения (табл. 1) и рассчитанных электронных переходов, формирующих эти полосы поглощения. Как отмечено выше, геометрия *цис*-изомеров заметно отличается от геометрии *транс*-изомеров: в стерически ненапряженных *цис*-изомерах плоскости пирана и заместителя (фенильное кольцо с диметиламиногруппой) образуют угол 70° . Это приводит к заметному нарушению π -сопряжения между ароматическими фрагментами молекулы и, как следствие, к коротковолновому сдвигу полос в спектре поглощения и понижению их интенсивности. Однако расчеты показали, что в исследуемых молекулах эти изменения энергии и интенсивности электронных переходов *цис*- и *транс*-изомеров молекул DCM и *bis*-DCM малы (табл. 1). Электронные переходы в изомерах близки и по локализации образующих их молекулярных орбиталей, а некоторые различия в поляризации электронных переходов *транс*- и *цис*-изомеров объясняются изменениями пространственного положения фрагментов молекул, между которыми переносится электронная плотность, относительно друг друга.

Таким образом, поскольку переход от *транс*- к *цис*-изомерам обеих молекул сопровождается очень маленьким спектральным сдвигом в пределах длинноволновой полосы поглощения, разделить их спектры в эксперименте практически невозможно.

Рассчитанный дипольный момент *транс*-изомера молекулы DCM в основном состоянии равен 10.3D, что близко к экспериментальному значению 10.2D [10] и результатам расчета авторов [15, 16], что может служить дополнительным подтверждением корректного расчета распределения электронной плотности в молекуле DCM методом ЧПДП с параметризацией [22]. В состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ он возрастает до 12.5D. Увеличение дипольного момента в состоянии S_1 отмечается в [11], однако его абсолютные значения не соответствуют нашим результатам и данным работ [10, 15, 16]. Близкое к заявляемому в [11] увеличение дипольного момента до 20D при возбуждении наши расчеты дают только для некоторых электронно-возбужденных состояний DCM, формирующих поглощение в областях до 33000 см^{-1} , в конформации DCM с диметиламино-группой, выведенной из молекулярной плоскости на 90° .

Экспериментальные данные о значениях дипольного момента молекулы *bis*-DCM нам не известны. Рассчитанные в работе величины ди-

Таблица 2. Энергии переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и квантовый выход флуоресценции для различных конформаций изомеров молекул DCM и *bis*-DCM

Геометрия молекулы		Расчет		Эксперимент			
изомер	пирановый цикл	$E_{\text{л}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{л}}$	n -гексан		этилацетат [18]	
				$E_{\text{л}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{л}}$	$E_{\text{л}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{л}}$
DCM							
Транс	“ванна”	20 140	0.42	20 200	0.005	18 690	0.5
	“кресло”	20 240	0.49				
Цис	“ванна”	18 290	0.17				
	“кресло”	19 170	0.05				
bis-DCM							
Транс	“ванна”	20 390	0.20	20 700	0.004	18 320	0.1
	“кресло”	20 400	0.16				
Цис	“ванна”	16 570	0.03				
	“кресло”	17 050	0.04				

польного момента *bis*-DCM в основном (11.2D) и возбужденном синглетном (12.9D) состояниях этой молекулы близки аналогичным значениям для DCM.

Флуоресценция и фотофизические процессы в молекулах

Результаты экспериментальных исследований молекул в растворах показывают, что квантовый выход флуоресценции DCM сильно зависит от свойств растворителя, изменяясь от 0.005 в гексане до 0.5–0.9 в полярных растворителях [17]. Молекула *bis*-DCM флуоресцирует хуже – Φ_f не превышает 0.1 (этилацетат, этанол) [26]. При этом квантовый выход *bis*-DCM уменьшается как в сильно полярных ($\Phi_f = 0.01$ в диметилсульфоксиде), так и в неполярных ($\Phi_f = 0.004$ в гексане) растворителях. Экспериментальные данные об исследовании этих красителей в газовой фазе, которая отразила бы индивидуальные свойства изолированных молекул, нам неизвестны.

Сравнение расчета для изолированных молекул с экспериментом в неполярном гексане и слабополярном (этилацетат) растворителях (табл. 2) дает хорошее соответствие по энергии флуоресценции как для *транс*-, так и для *цис*-изомеров DCM и *bis*-DCM вне зависимости от геометрии пиранового цикла (“ванна” или “кресло”). *Транс*-изомеры молекул DCM и *bis*-DCM хорошо описывают флуоресценцию и квантовый выход флуоресценции в слабополярных растворителях (этилацетат).

Расчеты изолированных молекул показывают, что фотофизические процессы в *транс*-изомерах обеих молекул не имеют принципиальных различий в зависимости от того, в какой геометрии

(“кресло” или “ванна”) находится пирановый фрагмент. Константа процесса радиационного распада k_r составляет около $2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, что на порядок и более превышает константу скорости внутренней синглет-синглетной конверсии, а величина квантового выхода зависит от положения состояния $S_1(\pi\pi^*)$ и ближайших к нему триплетных состояний, определяющих интеркомбинационную конверсию.

В *цис*-конформерах из-за неплоского строения молекул и нарушения π -сопряжения между ароматическими фрагментами константа скорости радиационного распада k_r уменьшается мало, при этом константа скорости внутренней конверсии заметно возрастает, что в общем случае приводит к существенному понижению квантового выхода флуоресценции *цис*-изомеров и особенно *bis*-DCM по отношению к DCM.

На рис. 3 графически представлены энергетические схемы и фотофизические процессы в *транс*- и *цис*-изомерах исследуемых молекул в конформации пиранового цикла “ванна” и “кресло”, которые, как отмечено, хорошо соответствуют спектрально-люминесцентным свойствам изученных молекул в слабополярных растворителях и близки к результатам исследования [18].

Стоит отметить, что, несмотря на достаточно большую константу скорости интеркомбинационной конверсии, получаемую в расчетах для изолированной молекулы, экспериментальные данные показывают, что канал синглет-триплетной конверсии не является доминирующим в распаде возбужденных состояний DCM. Так, изучение спектров поглощения из возбужденных состояний этой молекулы в метаноле демонстрирует, что полоса $T_1 \rightarrow T_m$ поглощения появляется только в

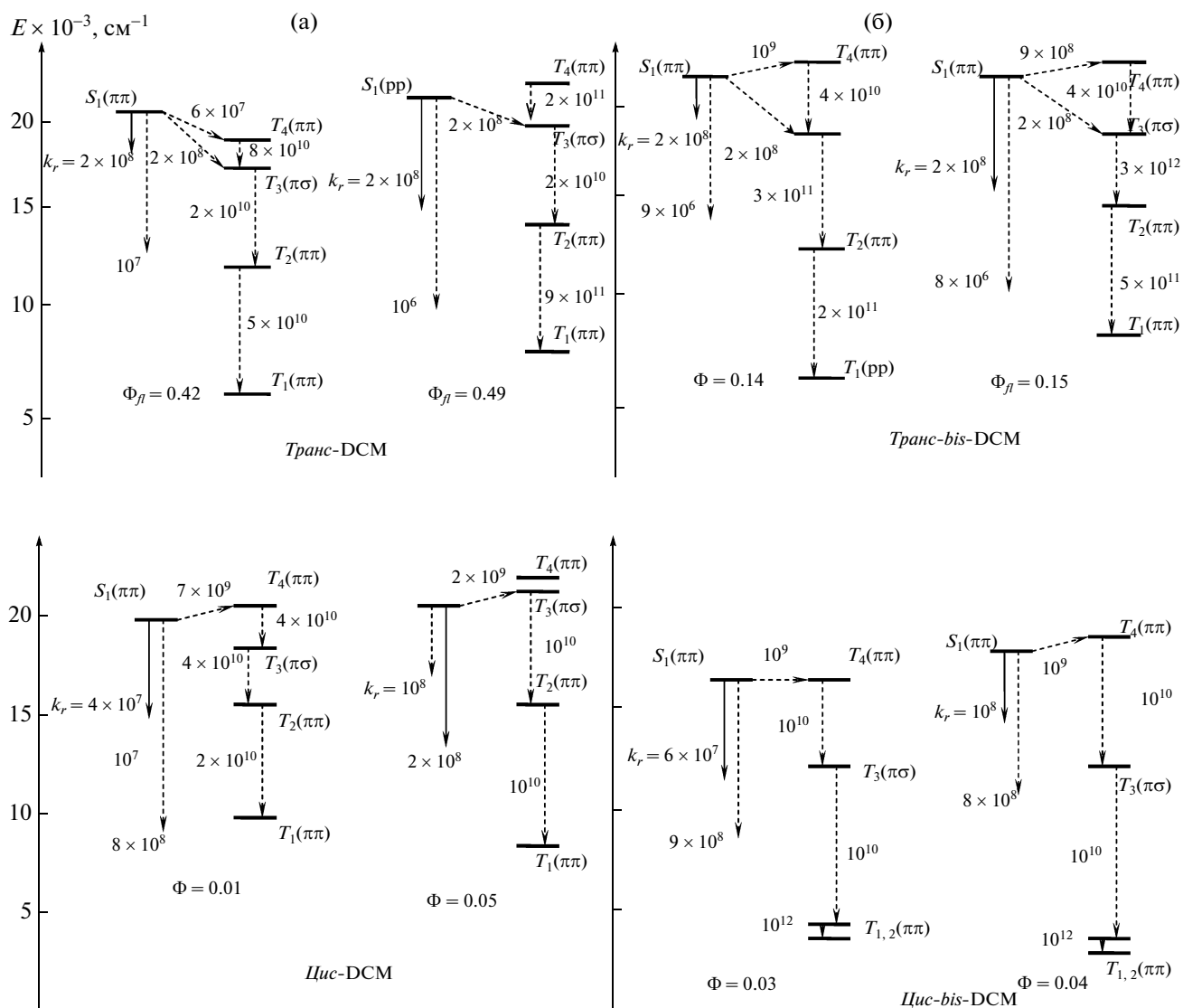


Рис. 3. Энергетические схемы фотофизических процессов в *транс*- и *цис*-изомерах молекулы DCM (а) и *bis*-DCM (б) с конформацией пиранового цикла “ванна” (слева) и “кресло” (справа).

присутствии сенсibilизатора, способствующего эффективному заселению состояния T_1 [11, 17].

Известно, что помимо внутренней конверсии эффективным каналом распада возбужденного состояния нежестких молекул (стильбенов, мероцианинов, полиметинов) в средах, где проявляется слабое взаимодействие с растворителем (неполярные и слабополярные растворители), является процесс *транс-цис*-изомеризации [11, 27], а также возможность существования “скрученных” неплоских конфигураций в возбужденном состоянии, так называемых ТИСТ-состояний [28]. В результате процесса *транс-цис*-изомеризации при вращении фрагментов молекулы друг относительно друга происходит значительное понижение энергии S_1 -состояния, в результате чего на несколько порядков возрастает эффективность

деактивации энергии возбуждения по каналу внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$, тогда как изменение эффективности других внутримолекулярных процессов изменяется много меньше. На возможность вращения фрагментов молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии при наличии в их структуре одиночных или двойных связей, относительно которых это вращение возможно, также указывают авторы [21, 29].

Для теоретического подтверждения возможности *транс-цис*-изомеризации молекул DCM и *bis*-DCM в рамках метода ЧПДП нами были определены наиболее вероятные молекулярные связи этиленовой цепочки, допускающие эту возможность, и пошагово рассчитаны фотофизические процессы в молекуле на различных стадиях вращения.

Таблица 3. Заселенность некоторых химических связей DCM и изменение ее при возбуждении

Состояние	Химическая связь*				
	C ₁ –C ₁₃	C ₁₃ –C ₁₄	C ₁₄ –C ₁₅	C ₁₈ –C ₂₁	C ₃ –C ₇
S_0	0.706	1.027	0.818	0.835	0.928
S_1	0.712	0.986	0.836	0.860	0.767
$\Delta p = [p(S_1) - p(S_0)], e$	Изменение заселенности связи				
	+0.006	–0.041	+0.018	+0.035	–0.162

* Нумерацию атомов см. на рис. 1а.

Таблица 4. Зависимость энергии перехода $S_1 \rightarrow S_0$, констант скоростей фотофизических процессов k и квантового выхода флуоресценции Φ_f в молекуле DCM от угла φ между плоскостями пиранового и диметиламинофенильного фрагментов

Параметр	φ , град				
	0	30	60	75	90
$E(S_1 \rightarrow S_0), \text{см}^{-1}$	20 140	20 000	18 490	15 390	9 050
$k_r(S_1 \rightarrow S_0), \text{с}^{-1}$	2×10^8	3×10^8	3×10^8	1×10^8	2×10^7
$k_{BK}(S_1 \rightarrow S_0), \text{с}^{-1}$	4×10^5	5×10^6	7×10^7	9×10^8	6×10^{10}
$k_{ic}(S_1 \rightarrow T_n), \text{с}^{-1}$	8×10^8	2×10^9	5×10^9	4×10^9	1×10^9
Φ_f	0.20	0.12	0.05	0.03	3×10^{-4}

Расчет заселенности связей этиленовой цепочки DCM в основном и флуоресцентном состояниях показал, что в состоянии S_1 вращение меняет заселенность (прочность) одинарных и двойной связей, облегчая вращение фрагментов DCM относительно двойной связи и затрудняя вращение относительно одиночных связей в состоянии S_1 . Таким образом, во флуоресцентном состоянии наиболее вероятны повороты относительно именно двойных связей этиленовой цепочки. Интересно отметить, что наибольшее снижение заселенности во флуоресцентном состоянии наблюдается для двойной C=C-связи, соединяющей циано-группу с пирановым циклом (табл. 3), что свидетельствует о возможности поворота циано-группы во флуоресцентном состоянии. Однако этот факт требует специального исследования.

В табл. 4 приведены расчетные данные для констант скорости внутримолекулярных фотофизических процессов при различных фиксированных углах φ между плоскостями пиранового и фенильного циклов DCM. Из полученных результатов следует, что квантовый выход флуоресценции зависит от φ , уменьшаясь с ростом угла между плоскостями указанных фрагментов молекулы. Наиболее резкое снижение Φ_f имеет место при значениях φ , близких 90° , а главная причина уменьшения квантового выхода флуоресценции — возрастание на несколько порядков скорости внутренней конверсии в канале $S_1 \rightarrow S_0$, которое

является следствием значительного понижения энергии S_1 -состояния. Аналогичная ситуация наблюдается и для молекулы *bis*-DCM.

Другой вероятной причиной уменьшения квантовых выходов флуоресценции мероцианиновых и полиметиновых красителей, особенно с протяженной этиленовой цепочкой, на которой локализованы электронно-колебательные переходы нижних возбужденных состояний, может быть усиление внутренней конверсии при взаимодействии с молекулами растворителя, однако в рамках рассматриваемого теоретического подхода оценить это влияние не представляется возможным.

Распределение электронной плотности и протонно-акцепторные свойства

В табл. 5 приведены зарядовые характеристики отдельных фрагментов исследованных молекул для структур различного пространственного строения и их изменение при возбуждении в состояние $S_1(\pi\pi^*)$.

В основном состоянии фрагменты молекулы *транс*- и *цис*-изомеров DCM независимо от выбранной конформации пиранового цикла проявляют одинаковые свойства: пирановый цикл, фенил и в меньшей мере этиленовый мостик — донорные, циано-группы C(CN)₂ — акцепторные свойства. Диметиламино-группа в основном состоянии фактически не участвует в перераспреде-

Таблица 5. Электронная плотность (q) и ее изменение (Δq) при электронном возбуждении на фрагментах молекул DCM и *bis*-DCM для различных конформаций

Фрагмент	$q(S_0), e$	$q(S_1), e$	$\Delta q(S_1), e$	$q(S_0), e$	$q(S_1), e$	$\Delta q(S_1), e$
	“ванна”			“кресло”		
транс-DCM						
Пирановый цикл	0.191	−0.077	0.268	0.159	−0.078	0.237
C(CN) ₂	−0.270	−0.362	0.092	−0.252	−0.378	0.126
HC=CH	0.011	0.000	0.011	0.022	0.023	−0.001
фенил	0.070	0.257	−0.187	0.076	0.262	−0.186
N(CH ₃) ₂	−0.002	0.182	−0.184	−0.002	0.175	−0.177
цис-DCM						
Пирановый цикл	0.164	−0.108	0.273	0.129	−0.121	0.250
C(CN) ₂	−0.240	−0.337	0.097	−0.222	−0.357	0.135
HC=CH	0.032	0.012	0.020	0.041	0.025	0.016
фенил	0.055	0.268	−0.213	0.063	0.267	−0.194
N(CH ₃) ₂	−0.012	0.160	−0.172	−0.012	0.187	−0.199
транс-bis-DCM						
Пирановый цикл	0.125	−0.124	0.249	0.074	−0.154	0.228
C(CN) ₂	−0.289	−0.362	0.073	−0.246	−0.361	0.115
HC=CH	0.038	−0.001	0.039	0.050	0.020	0.030
фенил	0.088	0.270	−0.182	0.104	0.291	−0.187
N(CH ₃) ₂	0.037	0.211	−0.174	0.018	0.204	−0.186
цис-bis-DCM						
Пирановый цикл	0.094	−0.014	0.108	0.054	−0.118	0.172
C(CN) ₂	−0.285	−0.216	−0.069	−0.269	−0.373	0.104
HC=CH	0.076	0.051	0.025	0.084	0.052	0.032
фенил	0.083	0.107	−0.024	0.096	0.234	−0.138
N(CH ₃) ₂	0.029	0.071	−0.042	0.035	0.205	−0.170

лении электронной плотности между фрагментами, проявляя слабые акцепторные свойства в молекуле DCM (табл. 5).

В состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ пирановый цикл молекулы DCM независимо от его конформации и типа изомера становится акцептором за счет усиления донорных свойств фенила и диметиламино-группы. При этом степень разделения заряда между донорными и акцепторными фрагментами молекулы в *цис*-изомерах DCM выше, чем в *транс*-изомерах. Различия между конформациями пиранового цикла в *цис*-изомерах сказываются на изменении электронной плотности фрагментов в состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ — у пиранового цикла и группы C(CN)₂ в конформации “кресло” изменение заряда больше, чем в конформации “ванна”.

Для молекулы *bis*-DCM пирановый цикл, фенильные фрагменты и этиленовые мостики проявляют те же донорно-акцепторные свойства, что и аналогичные фрагменты DCM. Исключение составляют диметиламино- и циано-группы: в

основном состоянии конформации “ванна” *цис*-изомера (табл. 5) они проявляют слабые донорные свойства и снижение акцепторных свойств при возбуждении.

Распределение электронной плотности в основном и возбужденном состояниях дает информацию о донорно-акцепторных свойствах отдельных фрагментов молекул. Однако для моделирования специфических межмолекулярных взаимодействий между исследуемой молекулой и молекулами протоно-донорного растворителя этих данных оказывается недостаточно, поскольку вблизи центра с повышенной электронной плотностью могут располагаться атомы или фрагменты молекулы, несущие положительный заряд и экранирующие этот центр. Дополнительную информацию о протонно-акцепторных свойствах молекулы несет молекулярный электростатический потенциал (МЭСП), дающий представление об энергии взаимодействия пространственно распределенного заряда молекулы с положительным пробным

Таблица 6. Величины потенциалов МЭСП (U , кДж/моль) для различных конформаций молекул DCM и *bis*-DCM

Геометрия молекулы		U , кДж/моль			
изомер	пирановый цикл	S_0		S_1	
		N	O	N	O
DCM					
<i>Транс</i>	“ванна”	−408	−217	−487	−320
	“кресло”	−399	−266	−509	−365
<i>Цис</i>	“ванна”	−389	−237	−448	−446
	“кресло”	−395	−235	−469	−420
<i>bis</i> -DCM					
<i>Транс</i>	“ванна”	−412	−326	−475	−426
	“кресло”	−415	−308	−486	−402
<i>Цис</i>	“ванна”	−391	−295	−456	−432
	“кресло”	−396	−288	−460	−412

зарядом в выбранной точке пространства вокруг молекулы. Результаты расчета величины МЭСП для изомеров исследованных молекул с различной конформацией пиранового цикла приведены в табл. 6. Анализ МЭСП показал, что в обеих молекулах за протоноакцепторные свойства в основном и возбужденных состояниях в разной степени отвечают атомы азота циано-группы и кислород пиранового цикла. Атом азота диметиламино-группы, находясь вблизи атомов углерода с положительными эффективными зарядами, не дает минимума МЭСП, несмотря на отрицательный эффективный заряд $q_N = -0.262e$ в основном и $q_N = -0.244e$ в возбужденном состояниях. В возбужденном состоянии величина потенциалов МЭСП растет на обоих центрах, при этом на атоме кислорода больше, чем на атомах азота циано-групп.

Полученные результаты показывают, что специфические межмолекулярные взаимодействия молекул DCM и *bis*-DCM должны возникать уже в основном состоянии и усиливаться в состоянии $S_1(\pi\pi^*)$, а сольватофлуорохромный эффект должен быть больше, чем сольватохромный, что подтверждается экспериментальными исследованиями спектров поглощения и флуоресценции в различных растворителях [17, 26] и увеличением дипольного момента молекул во флуоресцентном состоянии [10, 15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что фотопроцессы в молекулах DCM и *bis*-DCM подобны. Результаты квантово-химических расчетов методом ЧПДП для энергии и природы электронных состояний соответствуют эксперименту и

позволяют интерпретировать механизмы дезактивации энергии возбуждения молекул в слабополярных средах. Используемый метод позволил выполнить моделирование процесса *транс-цис*-фотоизомеризации. Во время вращения молекул при углах между плоскостями пиранового и фенильного циклов, близких к 90° , наблюдается значительное уменьшение энергии S_1 -состояния и увеличение на несколько порядков константы внутренней конверсии. Таким образом, *транс-цис*-фотоизомеризация позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое падение квантового выхода флуоресценции в неполярных средах.

Анализ распределения электронной плотности и величины МЭСП в основном и возбужденном состояниях позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые протонно-акцепторные свойства молекул, в частности более сильный сольватофлуорохромный эффект, чем сольватохромный, а также подтверждает значительный внутримолекулярный перенос электронной плотности, что помимо оптических определяет электропроводящие свойства молекул и их применение в оптоэлектронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ, НШ-13.05.2014.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie Z.Y., Hung L.S., Lee S.T. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 7. P. 1048.
2. Mukherjee A. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 26. P. 3423.
3. Wang S., Bian Z., Xia X., Huang C. // Org. Electronics. 2010. V. 11. P. 1909.
4. Abedi Z., Janghour M., Mohajerani E., Alahbakhshi M., Azari A., Fallahi A. // J. Luminesc. 2014. V. 147. P. 9.
5. Taleb A.M., Chiad B.T., Sadik Z.S. // Renewable Energy. 2005. V. 30. P. 393.
6. Balaban B., Doshay S., Osborn M., Rodriguez Y., Carter S.A. // J. Luminesc. 2014. V. 146. P. 256.
7. Wei B., Kobayashi N., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. // Opt. Expr. 2006. V. 14. № 20. P. 9436.
8. Gu X., Zhou L., Li Y., Sun Q. // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 2595.
9. Popova S., Pudzs K., Latvels J., Vembris A. // Opt. Mater. 2013. V. 36. P. 529.
10. Moylan C.R., Ermer S., Lovejoy S.M., McComb I.-H., Leung D.S., Wortmann R., Krdmer P., Twieg R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 51. P. 12950.
11. Meyer M., Mialocq J.-C., Perly B. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 98.
12. Meulen P., Zang H., Jonkman A.M., Glasbeek M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5367.
13. Boponay E.C., Самцов М.П. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 4. С. 577.

14. *Maciejewski A., Naskrwecki R., Lorenc M., Ziolk M., Karolczak J., Kubicki J., Matysiak M., Skymanski M.* // J. Mol. Struct. 2000. № 555. P. 1.
15. *Zhou Y., Liu Y., Zhao X., Jiang M.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2001. № 545. P. 61.
16. *Liu Y., Liu Y., Zang D., Hu H., Liu C.* // J. Mol. Struct. 2001. № 570. P. 43.
17. *Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н., Степура В.И., Ступак А.П., Турбан А.А.* // ЖПС. 2004. Т. 71. № 2. С. 179.
18. *Помогаев В.А., Светличный В.А., Помогаева А.В., Светличная Н.Н., Копылова Т.Н.* // ХВЭ. 2005. Т. 39. № 6. С. 462.
19. *Wang Bo-C., Liao H.-R., Chen W.-H., Chou Y.-M., Yeh J.-T., Chang J.-C.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2005. № 716. P. 19.
20. *Турбан А.А., Бондарев С.Л., Кнюкшто В.Н., Ступак А.П.* // ЖПС. 2006. Т. 73. № 5. С. 606.
21. *Кулинич А.В., Ищенко А.А.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 2. С. 151.
22. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
23. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
24. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1971–1973. М.: Наука, 1982. 511 с.
25. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
26. *Копылова Т.Н., Светличный В.А., Самсонова Л.Г., Светличная Н.Н., Резниченко А.В., Пономарева О.В., Комлев И.В.* // Квант. электрон. 2003. Т. 33. № 9. С. 807.
27. *Waldeck D.H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P. 415.
28. *Le Breton H., Bennetau B., Letard J.-F., Lapouyade R., Rettig W.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1996. V. 95. № 1. P. 7.
29. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 261 с.