

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ С НАРУШЕННОЙ СИММЕТРИЕЙ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2020 г. А. Е. Назаров^а, А. И. Иванов^{а,*}

^аВолгоградский государственный университет, Волгоград, Россия

*e-mail: Anatoly.Ivanov@volsu.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 27.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Разработан подход, позволяющий по временно-разрешенным ИК-спектрам определять параметры возбужденной квадрупольной молекулы, ответственные за изменения колебательных частот в состояниях с нарушенной переносом заряда симметрией. Подход апробирован на молекуле вида А-π-D-π-А, где А – электронно-акцепторная и D – электронно-донорная группы, объединенные π-сопряженными связями, состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила. Показано, что полученное выражение для ИК-спектра молекулы с нарушенной симметрией хорошо описывает экспериментальные данные. Найдены численные значения параметра асимметрии в серии растворителей различной полярности, а также параметры самой молекулы, не зависящие от растворителя.

Ключевые слова: перенос электрона, асимметричное состояние, характеристические полосы, электронно-колебательное взаимодействие

DOI: 10.31857/S004445372008021X

Квадрупольные молекулы вида А-π-D-π-А и D-π-А-π-D, где А – электронно-акцепторная и D – электронно-донорная группы, объединенные π-сопряженными связями, привлекают внимание исследователей своим большим квадрупольным моментом, который ведет к большому сечению двухфотонного поглощения [1]. Исследование таких молекул показало, что они в возбужденном состоянии могут приобретать значительный дипольный момент, т.е. исчезает центр инверсии, и таким образом, симметрия понижается (нарушение симметрии) [2–17]. Идея нарушения симметрии подтверждена методами инфракрасной спектроскопии с высоким временным разрешением [18–21]. В этих экспериментах наблюдается ИК-поглощение двух идентичных ($-\text{C}\equiv\text{N}$ или $-\text{C}\equiv\text{C}-$) групп с тройными связями, симметрично расположенных на разных ветвях квадрупольной молекулы. Нарушение симметрии сопровождается расщеплением характеристической полосы колебаний $-\text{C}\equiv\text{N}$ или $-\text{C}\equiv\text{C}-$, и величина расщепления коррелирует с масштабом нарушения симметрии. Эксперименты с временным разрешением показали, что начальное расщепление равно нулю, т.е. состояние Франка–Кондона молекулы, как и его основное состояние, не является асимметричным. Временная

эволюция величины расщепления свидетельствует о том, что релаксация поляризации растворителя контролирует динамику нарушения симметрии [19].

Наблюдаемое в квадрупольных молекулах нарушение симметрии было объяснено несимметричным переносом заряда с центральной группы на концевые группы в возбужденном состоянии. Модель “существенных” электронных состояний, предложенная в работе [22], позволила описать нарушение симметрии, а также одно- и двухфотонные электронные спектры. Эта модель, требующая сложных расчетов, была упрощена уменьшением числа электронных состояний до двух (два возбужденных вырожденных цвиттер-ионных состояния) [23], что позволило получить аналитическое решение и существенно облегчить анализ экспериментальных результатов. Недавно было показано [24], что двухуровневая модель предсказывает результаты, очень близкие к модели “существенных” электронных состояний, если разность энергий между вторым и первым возбужденными состояниями существенно меньше, чем между первым возбужденным и основным, что выполняется для подавляющего большинства молекул. Двухуровневая модель объяснила пороговую зависимость степени нарушения симмет-

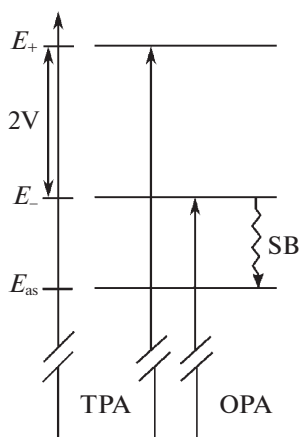


Рис. 1. Схема энергетических уровней электронных состояний квадрупольной молекулы А-π-D-π-A, где SB обозначает переход из антисимметричного состояния с энергией E_- в асимметричное состояние с энергией E_{as} , E_+ – энергия симметричного состояния, ОРА и ТРА обозначают одно- и двухфотонное поглощение соответственно.

рии с ростом полярности растворителя, наблюдаемую в молекуле, состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила (ADA) [23, 25].

Отметим, что изучение процессов нарушения симметрии важно и актуально не только для описанных выше групп молекул, но и в целом для органической химии, где селективный и эффективный синтез асимметричных молекул остается сложной проблемой [26]. Проблемы асимметричного металлического катализа, являющегося одной из интенсивно развивающихся областей химии, также связаны с процессом нарушения симметрии [27].

Развитые ранее теории устанавливают связь параметра асимметрии, определяемого как разность зарядов в единицах заряда электрона на левой и правой ветвях молекулы, с параметрами молекулы и растворителя. Эти параметры могут быть рассчитаны методами квантовой химии, но с невысокой точностью. В то же время эти параметры необходимы для количественного описания нарушения асимметрии и сопровождающих его изменений ИК-спектров. Кроме этого, количественное описание явления существенно повышает уровень достоверности модели. В данной работе развит подход, позволяющий по ИК-спектрам определять эти параметры. Возможности подхода продемонстрированы на примере молекулы ADA.

МОДЕЛЬ НАРУШЕНИЯ СИММЕТРИИ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА В ВОЗБУЖДЕННЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Теоретическое описание нарушения симметрии квадрупольной молекулы подробно представлено в [23], а ее расширение, учитывающее взаимодействие между электронной и ядерной подсистемами, изложено в работе [25]. Здесь представим только краткое описание этого подхода.

Математическая модель использует всего два базисных состояния, а сама квадрупольная молекула описывается следующей волновой функцией:

$$\Psi = a_L \Phi_L + a_R \Phi_R, \quad (1)$$

где $\Phi_{L,R}$ – базисные волновые функции возбужденных состояний квадрупольной молекулы с отрицательными зарядами, полностью локализованными на ее левой или правой ветке $A_L^- D^+ A_R$ и $A_L D^+ A_R^-$ соответственно. Здесь амплитуды $a_{L,R}$ удовлетворяют условию нормировки $a_L^2 + a_R^2 = 1$ и определяют величину зарядов на акцепторах $\delta_{L,R} = -a_{L,R}^2 e$, где e – заряд электрона. Общий гамильтониан системы, описывающий нарушение симметрии имеет вид

$$H = H_M + H_S + H_C + H_{V_0} + U_{int}, \quad (2)$$

где первое слагаемое

$$H_M = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

описывает взаимодействие между двумя цвиттер-ионными состояниями молекулы, приводящее к появлению антисимметричного ($a_L = -a_R$) и симметричного ($a_L = a_R$) возбужденных состояний с энергиями E_- и E_+ соответственно. Величина V определяет расщепление между этими состояниями через соотношение: $2V = E_+ - E_-$ (рис. 1).

Второе слагаемое, H_S , описывающее дипольное взаимодействие квадрупольной молекулы с полярной средой, имеет вид

$$H_S = -\lambda D \hat{D}, \quad (4)$$

где D – параметр асимметрии, пропорциональный величине дипольного момента молекулы, и определяется равенством: $D = a_L^2 - a_R^2$, подчеркивая, что параметр асимметрии служит мерой нарушения симметрии распределения зарядов в квадрупольной молекуле. Оператор асимметрии имеет вид $\hat{D} = \hat{P}_L - \hat{P}_R$, где $\hat{P}_{L,R}$ – проекционные операторы, $\hat{P}_{L(R)}(a_L \Phi_L + a_R \Phi_R) = a_{L(R)} \Phi_{L(R)}$. Среднее значение оператора асимметрии равно вели-

чине дипольного параметра, т.е. $\langle \Psi | \hat{D} | \Psi \rangle = D$. В уравнении (4) как параметр, так и оператор асимметрии безразмерные, поэтому размерность энергии имеет только величина λ , которая может быть оценена с использованием формулы Онзагера [28]:

$$\lambda = \frac{\mu_0^2 \Delta f}{r_d^3} = \lambda_1 \Delta f, \quad (5)$$

где μ_0 — величина дипольного момента молекулы в состоянии с локализацией зарядов на одном акцепторе ($D = 1$), в состоянии с произвольным параметром асимметрии среднее значение дипольного момента молекулы равно $\mu_0 D$, r_d — эффективный радиус молекулы, $\Delta f = f(\epsilon_s) - f(n^2)$ характеризует полярность растворителя, $f(x) = 2(x - 1)/(2x + 1)$, ϵ_s и n — статическая диэлектрическая проницаемость и показатель преломления соответственно.

Третье слагаемое H_C — гамильтониан кулоновского взаимодействия

$$H_C = -\gamma_C D \hat{D}, \quad \gamma_C = \frac{e^2}{4\epsilon_{im} R_{LR}}, \quad (6)$$

где γ_C — максимальное значение энергии кулоновского взаимодействия между зарядами, локализованными на противоположных ветках квадрупольной молекулы. Здесь, R_{LR} и ϵ_{im} — эффективное расстояние между двумя акцепторными центрами и “внутримолекулярная” диэлектрическая константа соответственно.

Последние два слагаемых в (2) H_{V0} и U_{int} описывают внутримолекулярные колебания и электронно-колебательное взаимодействие соответственно. Нарушение симметрии приводит к перераспределению внутримолекулярной электронной плотности, что изменяет колебательную подсистему через электронно-колебательное взаимодействие. В рамках гармонического приближения, колебательный гамильтониан квадрупольной молекулы, обладающий инверсионной симметрией, имеет вид

$$H_{V0} = \frac{1}{2} \sum_i [p_{si}^2 + \omega_{si}^2 x_{si}^2] + \frac{1}{2} \sum_j [p_{aj}^2 + \omega_{aj}^2 x_{aj}^2], \quad (7)$$

где p_{si} , p_{aj} , x_{si} , x_{aj} , ω_{si} , ω_{aj} — импульсы, координаты и частоты нормальных симметричных и антисимметричных колебательных мод соответственно. Электронно-колебательное взаимодействие можно записать, используя формальное разложение величин U_{int} по степеням параметра асимметрии и координат осцилляторов до второго порядка

$$U_{int} = U_{int}^{(1)} + U_{int}^{(2)}, \quad (8)$$

$$U_{int}^{(1)} = \hat{D} \sum_j \zeta_j x_{aj}, \quad (9)$$

$$U_{int}^{(2)} = \hat{D} \sum_{ij} \delta_{ij} x_{aj} x_{sj} + \frac{D \hat{D}}{2} \sum_{ik} [\alpha_{ik} x_{ai} x_{ak} + \beta_{ik} x_{si} x_{sk}]. \quad (10)$$

Здесь удержаны слагаемые, инвариантные относительно преобразования инверсии. Параметр ζ_j описывает линейное электронно-колебательное взаимодействие. Величины α_{ik} , β_{ik} и δ_{ij} ответственны за изменения колебательных частот и эффект Душинского.

Для определения стационарных состояний молекулы и соответствующих им энергий необходимо решить стационарное уравнение Шредингера:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (11)$$

где $H = H_M + H_S + H_C + H_{V0} + U_{int}^{(1)}$ — гамильтониан квадрупольной молекулы, взаимодействующей с полярной средой. Отметим, что в приближении, когда внутримолекулярные колебания адиабатически следуют за флуктуациями среды, линейное электронно-колебательное взаимодействие описывается выражением: $U_{int}^{(1)} = -\bar{\zeta} D \hat{D}$, где

$$\bar{\zeta} = \sum_j \frac{\zeta_j^2}{\omega_{aj}^2} [25].$$

Влиянием квадратичного электронно-колебательного взаимодействия $U_{int}^{(2)}$ на электронную подсистему пренебрегаем, поскольку оно мало по сравнению с линейным слагаемым $U_{int}^{(1)}$. Отметим, что уравнение (11) является системой нелинейных уравнений относительно коэффициентов разложения и имеет четыре решения: два решения описывают антисимметричное ($a_L = -a_R$) и симметричное ($a_L = a_R$) состояния с энергиями $E_- = -V$ и $E_+ = V$ соответственно. Оставшиеся два решения описывают вырожденные асимметричные состояния с электронной плотностью, сосредоточенной преимущественно на одной из веток молекулы $|a_L| \neq |a_R|$. Энергия этих вырожденных состояний определяется простыми выражениями [23, 25]:

$$E_{as} = -(\lambda + \gamma), \quad (12)$$

$$\gamma = \gamma_C + \bar{\zeta}, \quad (13)$$

$$\bar{\zeta} = \sum_j \frac{\zeta_j^2}{\omega_{aj}^2}. \quad (14)$$

Асимметричные состояния существуют только, если $E_{as} < E_-$, что дает $V < \lambda + \gamma$. Для асимметричного состояния параметр асимметрии имеет вид [25]

$$D = \sqrt{1 - \frac{V^2}{(\lambda + \gamma)^2}} \quad (15)$$

Схема энергетических уровней и переходов между ними показана на рис. 1. Антисимметричное электронное состояние заселяется однофотонным возбуждением, тогда как симметричное электронное состояние – двухфотонным возбуждением. Антисимметричное электронное состояние может трансформироваться в асимметричное.

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ КВАДРУПОЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ В СОСТОЯНИИ С НАРУШЕННОЙ СИММЕТРИЕЙ

В общем случае нарушение симметрии ведет к перестройке всей колебательной подсистемы. Изменение частот де локализованных нормальных колебаний ожидается незначительным. В связи с этим представляют интерес характеристические локализованные колебания. Для этого в молекулу включают группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ или $-\text{C}\equiv\text{C}-$, симметрично расположенные в левой и правой ветвях [18]. В симметричном и антисимметричном состояниях частоты этих колебаний должны совпадать. В асимметричном состоянии ожидается расщепление данных частот. Эти эквивалентные валентные колебания, локализованные на каждой из ветвей квадрупольной молекулы, описываются координатами x_L и x_R . В силу симметрии молекулы нормальными координатами являются их антисимметричная и симметричная комбинация: $x_{s/a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_L \pm x_R)$. Взаимодействие между этими локальными модами приводит к появлению одной антисимметричной и одной симметричной нормальных мод с координатами x_a , x_s и частотами ω_a , ω_s соответственно. Ангармонизм и линейное электронно-колебательное взаимодействие могут приводить к различию частот ω_a и ω_s [25].

Для вычисления ИК-спектра возбужденной квадрупольной молекулы в состоянии с нарушенной симметрией используется классическая теория поглощения света. Классические уравнения молекулярных колебаний, взаимодействующих с электромагнитной волной на частоте ω , можно записать в следующем виде:

$$\ddot{x}_a = -\frac{\partial H_V}{\partial x_a} - \eta_a \dot{x}_a + F_a \cos(\omega t), \quad (16)$$

$$F_a = F_0(1 - \xi_a D^2),$$

$$\ddot{x}_s = -\frac{\partial H_V}{\partial x_s} - \eta_s \dot{x}_s + F_s \cos(\omega t), \quad (17)$$

$$F_s = F_0 \xi_s D,$$

где точками над координатами колебаний обозначены производные по времени, $H_V = H_{V0} + \langle \Psi | U_{\text{int}} | \Psi \rangle$, η_a и η_s – коэффициенты трения, обратно пропорциональные времени релаксации соответствующих нормальных мод. Здесь F_0 – амплитуда взаимодействия антисимметричного колебания с электрическим полем электромагнитной волны, F_a и F_s – амплитуды взаимодействия между нормальными колебаниями и электромагнитной волной в асимметричном состоянии, ξ_a и ξ_s – параметры, определяющие различие между величинами дипольных моментов локальных групп атомов молекулы. Электромагнитное излучение может быть поглощено только в том случае, если колебания молекулы приводят к изменению дипольного момента, поэтому только антисимметричные колебания взаимодействуют с ИК-излучением, следовательно, в антисимметричном электронном состоянии $F_s = 0$. Однако для асимметричного состояния молекулы характерно ненулевое значение энергии взаимодействия обоих нормальных колебаний с ИК-излучением.

Частное решение системы линейных неоднородных дифференциальных уравнений (16)–(17) можно найти в виде суммы комплексно сопряженных решений $x_{a,s}(t) + x_{a,s}^*(t)$, где $x_{a,s}(t) = \bar{x}_{a,s} e^{i\omega t}$. Комплексные амплитуды \bar{x}_a и \bar{x}_s определяются системой линейных алгебраических уравнений:

$$(\omega_a^2 + D^2\alpha - \omega^2 + i\eta_a)\bar{x}_a + D\delta\bar{x}_s = F_a, \quad (18)$$

$$(\omega_s^2 + D^2\beta - \omega^2 + i\eta_s)\bar{x}_s + D\delta\bar{x}_a = F_s. \quad (19)$$

Здесь система линейных алгебраических уравнений записана без учета линейного электронно-колебательного взаимодействия, поскольку оно не влияет на конечный результат вычисления спектра. Решая эту систему уравнений, получим выражения для комплексных амплитуд:

$$\bar{x}_a = \frac{F_a \Delta_s - F_s D \delta}{\Delta_a \Delta_s - D^2 \delta^2}, \quad \bar{x}_s = \frac{F_s \Delta_a - F_a D \delta}{\Delta_a \Delta_s - D^2 \delta^2}, \quad (20)$$

$$\Delta_a = \bar{\omega}_a^2 - \omega^2 + i\eta_a \omega, \quad \Delta_s = \bar{\omega}_s^2 - \omega^2 + i\eta_s \omega, \quad (21)$$

$$\bar{\omega}_a^2 = \omega_0^2 - \kappa^2 + D^2\alpha, \quad \bar{\omega}_s^2 = \omega_0^2 + D^2\beta. \quad (22)$$

Здесь введены два параметра ω_0 и κ , которые в отсутствие нарушения симметрии ($D = 0$) определяются простыми выражениями: $\omega_0 = \omega_s$ и $\kappa^2 = \omega_s^2 - \omega_a^2$. Аналогичным образом, при $D = 0$ расщепление частот задается выражением: $\Delta\omega_0 = \omega_s - \omega_a$, или, когда частоты близки по величине, то $\Delta\omega_0 \approx \kappa^2 / (2\omega_0)$ [25].

Согласно классической теории поглощения, количество поглощенной энергии в единицу вре-

мени равняется работе внешних сил в течение того же интервала времени. Отсюда получаем

$$I(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T \left[F_a \frac{d}{dt} (x_a(t) + x_a^*(t)) + F_s \frac{d}{dt} (x_s(t) + x_s^*(t)) \right] \cos(\omega t) dt, \quad (23)$$

где $T = 2\pi/\omega$ – период колебания электромагнитного поля. Вычисляя интеграл (23), находим простое выражение

$$I(\omega) = -2\omega [F_a \operatorname{Im} \bar{x}_a + F_s \operatorname{Im} \bar{x}_s], \quad (24)$$

позволяющее моделировать ИК-спектр поглощения квадрупольной молекулы в состоянии нарушенной симметрии. Полученное выражение для ИК-спектра зависит от параметра асимметрии D только через произведения: αD^2 , βD^2 , δD , $\xi_a D$ и $\xi_s D$. Таким образом, моделируемый ИК-спектр инвариантен относительно преобразований следующего вида: $\alpha' = \alpha g^2$, $\beta' = \beta g^2$, $\delta' = \delta g$, $\xi_a' = \xi_a g^2$, $\xi_s' = \xi_s g$, $D' = D/g$, где g – произвольный множитель. В результате только относительные значения D могут быть определены из фитинга ИК-спектра (24) к экспериментальным данным.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Полученное выражение (24) предсказывает появление второй полосы поглощения в состоянии с нарушенной симметрией. Отношение интенсивностей полос определяется параметром асимметрии. Формы этих полос близки к профилю функции Лоренца, поскольку в модели учитывается только однородное уширение. Получаемые в экспериментах полосы ИК-поглощения могут быть описаны функцией Фойгта, так как включают как однородное, так и неоднородное уширение. Таким образом, первичные экспериментальные данные следует аппроксимировать суммой двух функций Фойгта, $f(\omega)$, с независимыми лоренцевыми и гауссовыми ширинами:

$$f(\omega) = Z^{-1} \omega [V(\omega - \omega_1, \gamma_1, \sigma_1) + \epsilon V(\omega - \omega_2, \gamma_2, \sigma_2)], \quad (25)$$

$$V(\omega, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega', \sigma) L(\omega - \omega', \gamma) d\omega', \quad (26)$$

$$G(\omega, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\omega^2/(2\sigma^2)}, \quad (27)$$

$$L(\omega, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi(\omega^2 + \gamma^2)},$$

где Z^{-1} – нормировочный коэффициент, ϵ – относительная интенсивность второй полосы, $\omega_{1,2}$ – частоты максимумов полос, $\gamma_{1,2}$ и $\sigma_{1,2}$ – ширины лоренцевых и гауссовых распределений соответственно. После восстановления параметров суммы двух функций Лоренца моделируемый спектр (24) можно подгонять к этой сумме, которая рассматривается как деконволюцированный спектр, $f_D(\omega)$, включающий только однородное уширение

$$f_D(\omega) = \tilde{Z}^{-1} \omega [L(\omega - \omega_1, \gamma_1) + \epsilon L(\omega - \omega_2, \gamma_2)], \quad (28)$$

где \tilde{Z}^{-1} – новый нормировочный коэффициент.

Моделируемый спектр (24) подгоняется к профилю $f_D(\omega)$, чтобы определить как параметры квадрупольной молекулы (ω_0 , κ , α , β , ξ_a , ξ_s), так и отклик среды, который косвенно отражен в параметре асимметрии D для получаемого ИК-спектра в данном растворителе. Оставшиеся параметры, коэффициенты трения, связаны с однородным уширением через простые соотношения: $\eta_a = 2\gamma_1$, $\eta_s = 2\gamma_2$. Рассматриваемый фитинг содержит большое количество подгоночных параметров. Для улучшения сходимости оптимизационная процедура разделяется на три вложенных друг в друга уровня.

На первом уровне, самом глубоком, множество параметров асимметрии $\{D_i\}$ в разных растворителях рассматриваются как независимые подгоночные параметры, тогда как параметры молекулы считаются фиксированными. Значения $\{D_i\}$ находятся с помощью метода золотого сечения в диапазоне от 0 до 1. 2.

На втором уровне, параметры α , β , κ , ξ_a и ξ_s подбираются с применением метода роя частиц. На этом этапе величина ω_0 подразумевается фиксированной, поскольку она сильно влияет на профиль моделируемого спектра. Для уменьшения времени вычислений метод роя частиц может использоваться как начальное приближение для алгоритма оптимизации Нелдера–Мида.

На третьем, самом верхнем уровне, значения ω_0 определяются методом золотого сечения на интервале, границы которого определяются шириной полосы слабой интенсивности. Таким образом, формируется трехкратно вложенная оптимизационная задача. Для улучшения точности определения параметров молекулы необходимо использовать по меньшей мере два разных растворителя.

Хорошо известно, что решение обратной задачи, к которой относится восстановление параметров модели, не гарантирует нахождения их истинных значений. Предложенный в данной работе метод оптимизации в своей основе содержит

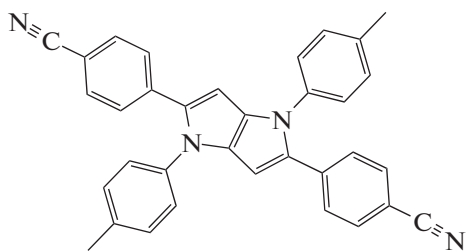


Схема 1. Структура молекулы ADA.

метод роя частиц, который носит стохастический характер и нацелен на поиск глобального минимума нелинейного функционала. Выполненный нами многократный перезапуск роя частиц на заданной области с равномерным начальным распределением всегда приводил к одному и тому же набору значений параметров модели, что свидетельствует об истинности значений искомым параметров. Эти параметры имеют прозрачный физический смысл, и полученные значения соответствуют представлениям о процессах, протекающих в ADA.

Далее теоретические спектры сравниваются с ИК-спектрами поглощения квадрупольной молекулы ADA, включающей две группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ (схема 1), полученными для серии растворителей: циклогексан (CHX), ди-*n*-бутиловый эфир (DBE), диэтиловый эфир (DEE), хлороформ (CHCl_3), тетрагидрофуран (THF), бензонитрил (BZN), диметилсульфоксид (DMSO), *n*-метилформамид (NMF) [19, 21]. В фитинге использованы ИК-спектры, полученные с временной задержкой 20 пс, когда параметр асимметрии достигает максимального значения. Естественно ожидать, что значения параметра D будут разными в растворителях разной полярности. По данным 2D-ИК-спектроскопии, однородное уширение полосы большей интенсивности составляет

Таблица 1. Параметры, полученные из фитинга кривых Фойгта (25) к экспериментальным ИК-спектрам при фиксированных значениях $\gamma_1 = \gamma_2 = 5 \text{ см}^{-1}$ для серии растворителей

Растворитель	ϵ	$\omega_1, \text{см}^{-1}$	$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	$\omega_2, \text{см}^{-1}$	$\sigma_2, \text{см}^{-1}$
CHX	0.000	2168.3	0.00	—	—
DBE	0.031	2162.5	2.14	2192.2	0.00
DEE	0.049	2159.4	3.03	2192.1	2.35
THF	0.072	2150.6	4.36	2188.2	6.02
DMSO	0.107	2141.7	7.82	2189.6	7.31
CHCl_3	0.068	2141.3	8.73	2189.9	5.83
NMF	0.137	2136.9	9.82	2192.5	10.79
BZN	0.129	2135.4	8.14	2187.5	12.8

$\sim 10 \text{ см}^{-1}$ для рассматриваемых растворителей [29]. Поскольку обе полосы связаны с одними и теми же валентными колебаниями групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, то их времена релаксации, ответственные за однородное уширение, должны быть близки, поэтому определение параметров моделируемого спектра выполняются в приближении одинаковой ширины полос: $\eta_a = \eta_s = 10 \text{ см}^{-1}$.

Результаты первичной аппроксимации экспериментальных данных кривыми Фойгта (25), а также дековолюцированные спектры (28) представлены на рис. 2, значения полученных параметров даны в табл. 1. Из рис. 2 видно, что качество аппроксимации функцией $f(\omega)$ во всех растворителях высокое; слабая полоса имеет небольшую относительную интенсивность, ϵ , а также большое перекрытие с основной полосой (пунктирные и сплошные линии) для всей серии растворителей. Оба этих факта приводят к заметной неточности определения положения максимума, ω_2 , слабой полосы в дековолюцированном спектре. С использованием профиля $f_D(\omega)$ в качестве данных для фитинга восстанавливаются параметры моделируемого спектра поглощения (24). Результаты этого фитинга с параметрами, представленными в табл. 2, показаны на рис. 3. В основном они хорошо согласуются с дековолюцированными спектрами. Наблюдаются заметные отклонения только для NMF и THF. Причиной этих отклонений может быть недостаточно точное определение положения максимума слабой полосы во время первичной аппроксимации экспериментальных данных, а также ограниченность модели, включающей только взаимодействие дипольного момента молекулы с поляризацией растворителя и не учитывающей специфические взаимодействия. Несмотря на эти отклонения, точность определения параметров квадрупольной молекулы ожидается приемлемой, так как рассматривается серия растворителей широкой степени полярности.

Фитинг ИК-спектров валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп показывает, что в антисимметричном состоянии уже существует расщепление полос симметричных и антисимметричных колебаний $\Delta\omega_0 = 24.5 \text{ см}^{-1}$, хотя симметричное колебание в ИК-спектрах не проявляется. Для экспериментального определения этой величины необходимо использовать методы спектроскопии комбинационного рассеяния, однако до сих пор такие эксперименты не были выполнены. С ростом параметра D эволюция спектров определяется величинами α , β и δ . Отрицательные значения α и β приводят к уменьшению частот обеих полос, тогда как параметр δ определяет величину их взаимного отталкивания. Совместное действие механизмов, связанных с этими тремя параметрами, приводит к почти неизменному положению сла-

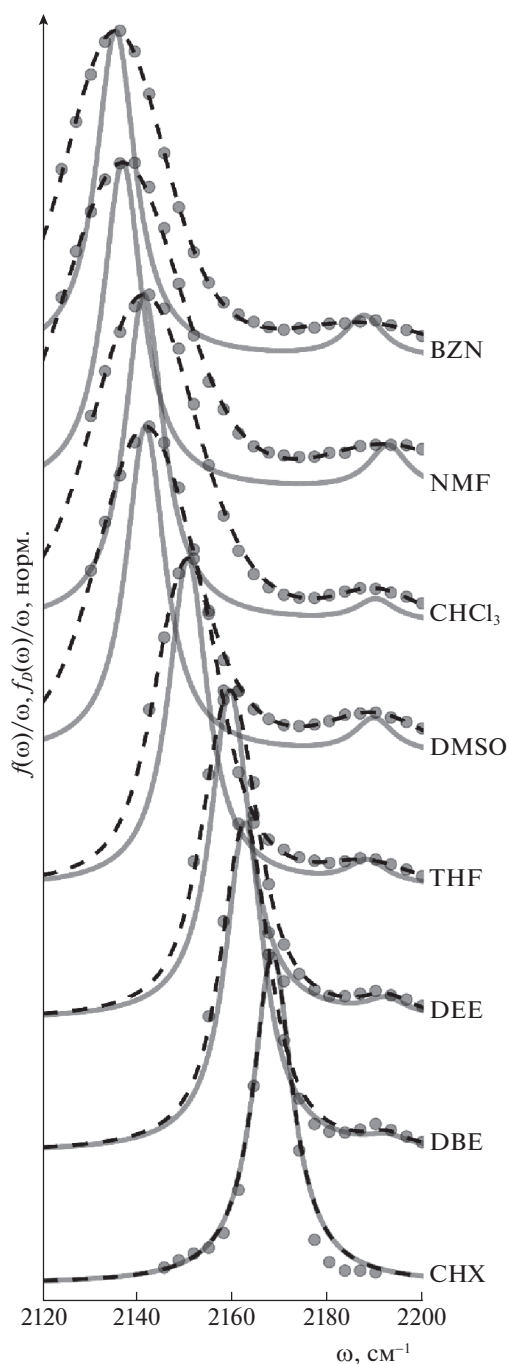


Рис. 2. Результаты первичной обработки экспериментальных данных спектра поглощения валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп молекулы ADA в серии растворителей, где точки – экспериментальные данные; пунктирные линии – $f(\omega)$, аппроксимация двумя функциями Фойгта; сплошные линии – $f_D(\omega)$, деконволюированный спектр, включающий только однородное уширение.

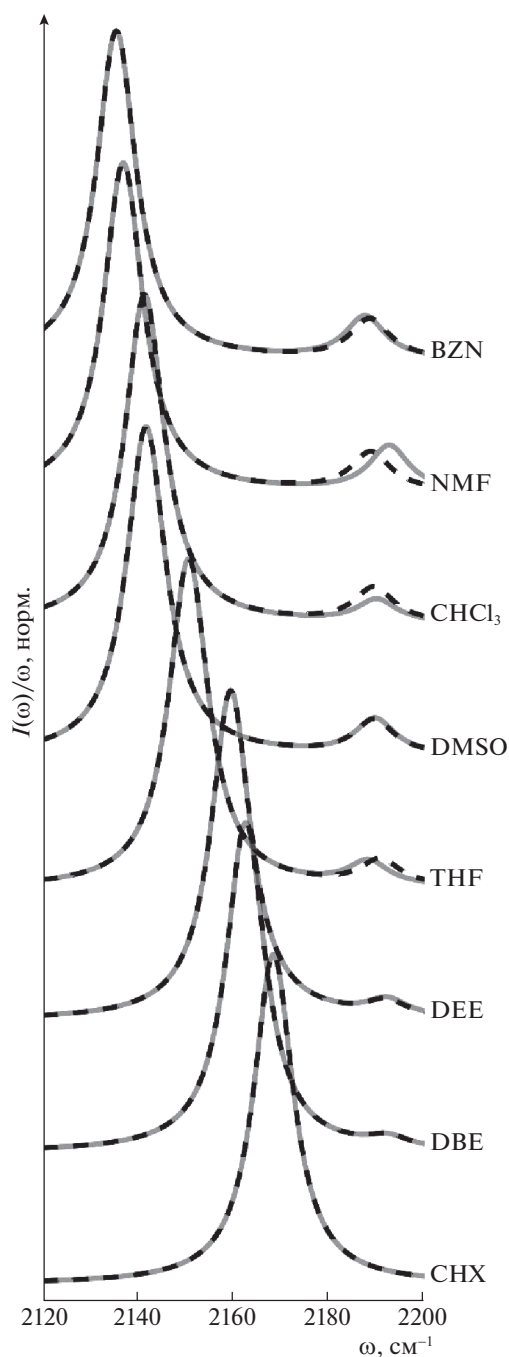


Рис. 3. Результаты фитинга моделируемого спектра (пунктирные линии) к экспериментальным спектрам поглощения валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп молекулы ADA в серии растворителей после удаления неоднородного уширения (сплошные линии).

бой полосы и значительному сдвигу в низкочастотную область сильной полосы. Отметим, что малая интенсивность второй полосы – следствие значительного расщепления $\Delta\omega_0 = 24.5 \text{ см}^{-1}$ в ан-

тисимметричном состоянии. В молекулах с $\Delta\omega_0 = 0$ теория предсказывает одинаковую интенсивность этих полос при малых значениях D . Анализ выражения (24) показывает, что ненуле-

Таблица 2. Параметры ADA в серии растворителей, полученные из фитинга моделируемого ИК-спектра поглощения (24) к деконволюционированному спектру (28) с параметрами, приведенные в табл. 1. Значения D даны для временной задержки 20 пс

ADA		Растворитель	D
ω_0 , см^{-1}	2193.0	CHX	0.0
κ , см^{-1}	328.0	DBE	0.20
$\Delta\omega_0$, см^{-1}	24.5	DEE	0.25
δ/ω_0	0.010	THF	0.35
α/ω_0^2	-0.128	DMSO	0.43
β/ω_0^2	-0.020	CHCl_3	0.43
ξ_a	0.000	NMF	0.46
ξ_s	0.511	BZN	0.47

вое значение ξ_s отражает существенное различие дипольных моментов $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп, расположенных в разных ветвях молекулы, в состоянии с нарушенной симметрией.

Чтобы понять механизм влияния растворителя на степень асимметрии молекулы, на рис. 4 представлена зависимость параметра D от полярности растворителя Δf . Полученные данные показывают рост параметра D с увеличением полярности растворителя, который согласуется с предсказаниями теории. В то же время разброс значений D , полученных из фитинга ИК-спектров, свидетельствует о том, что полярность растворителя – не единственный фактор, влияющий на нарушение

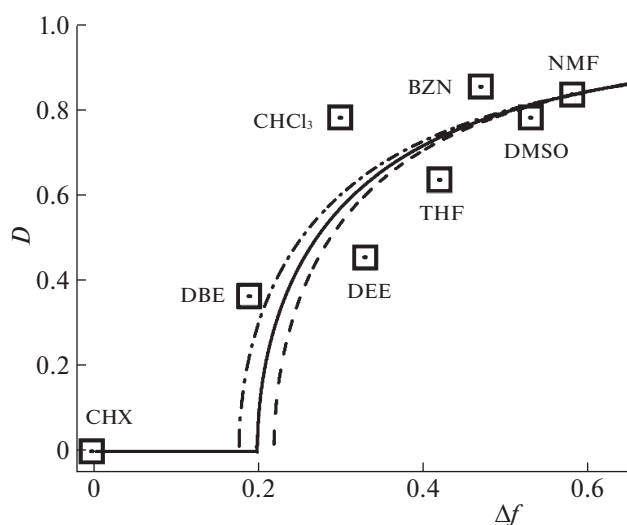


Рис. 4. Зависимость параметра асимметрии D от полярности среды и ее аппроксимация уравнением (15). Символами представлены значения D из табл. 2, поделенные на $g = 0.55$. Сплошная кривая получена с параметрами: $\lambda_1 = 3900 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 1020 \text{ см}^{-1}$, пунктирная – $\lambda_1 = 3700 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 1140 \text{ см}^{-1}$, штрихпунктирная – $\lambda_1 = 4100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma = 900 \text{ см}^{-1}$.

симметрии. Экспериментальные исследования зависимости величины расщепления ИК-полос валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп также показывают существенное влияние на нее недипольных и специфических взаимодействий [21].

Фитинг выражения (15) к полученной зависимости $D(\Delta f)$ дает возможность определить значения параметров модели g , γ и λ_1 . Для рассматриваемой молекулы ADA величина расщепления полос одно- и двухфотонного поглощения дает $V = 1800 \text{ см}^{-1}$ [23]. Кроме того, известно, что спектр флуоресценции ADA в ацетонитриле сдвинут в красную область относительно спектра в циклогексане на 1600 см^{-1} [19]. Учитывая, что в циклогексане нет нарушения симметрии и возбужденное состояние имеет энергию $-V$, а в ацетонитриле ($\Delta f = 0.61$) энергия асимметричного состояния, как следует из уравнения (12), равна $-(0.61\lambda_1 + \gamma)$, получим $-V + (0.61\lambda_1 + \gamma) = 1600 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, между λ_1 и γ имеется связь: $0.61\lambda_1 + \gamma = 3400 \text{ см}^{-1}$, означающая, что в фитинге $D(\Delta f)$ имеются только два независимых параметра g и λ_1 . Фитинг, результаты которого представлены на рис. 4, дает значения $g = 0.55$ и $\lambda_1 = 3900 \text{ см}^{-1}$. Полученные значения γ и λ_1 согласуются с оценками, предсказываемыми выражениями (5) и (6). Для демонстрации масштаба влияния отклонений от выбранных значений параметров на качество фитинга на рис. 4 приведены еще две кривые для значений $\lambda_1 = 4100$ и 3700 см^{-1} , при этом величина γ тоже варьировалась, чтобы выполнялось условие: $0.61\lambda_1 + \gamma = 3400 \text{ см}^{-1}$. Как видно из рис. 4, эти вариации слабо влияют на максимальное значение параметра D , что указывает на хорошую точность определения параметра $g = 0.55$. Чтобы получить истинные значения параметров, перечисленных в табл. 2, необходимо D поделить на 0.55, δ , ξ_a и ξ_s умножить на 0.55, значения α и β умножить на 0.55^2 . Таким образом, совместное использование данных оптических и ИК-спектров квадрупольной молекулы в серии растворителей различной полярности позволяет найти абсолютные значения всех параметров, включая параметр асимметрии D .

Таким образом, нарушение симметрии переносом заряда, сопровождающее оптическое возбуждение квадрупольной молекулы А-π-D-π-А, ведет к изменениям спектров $-\text{C}\equiv\text{N}$ -колебаний, наблюдаемых в экспериментах [19]. Построенная математическая модель нарушения симметрии хорошо описывает наблюдаемое изменение ИК-спектров в растворителях различной полярности. Разработанная методика позволила определить параметр асимметрии и параметры возбужденной квадрупольной молекулы, ответственные за изменения колебательных частот в состояниях с на-

рушенной симметрией, по стационарным оптическим и временно-разрешенным ИК-спектрам.

Авторы благодарны профессору Женевского университета Э. Вотэ (Eric Vauthey) за предоставленные экспериментальные данные, показанные на рис. 2 и 3. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340003p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Droumaguet C., Mongin O., Werts M.H.V., Blanchard-Desce M.* // Chem. Commun. 2005. P. 2802. <https://doi.org/10.1039/B502585K>
2. *Mataga N., Yao H., Okado T., Retting W.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3383. <https://doi.org/10.1021/j100346a004>
3. *Piet J.J., Schuddeboom W., Wegewijs B.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 5337. <https://doi.org/10.1021/ja004341o>
4. *Beljonne W., Wenseleers E., Zojer Z. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2002. V. 12. P. 631–641. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(20020916\)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1616-3028(20020916)12:9<631::AID-ADFM631>3.0.CO;2-W)
5. *Kovalenko A., Lustres J.L.P., Ernsting N.P., Rettig W.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 10228. <https://doi.org/10.1021/jp026802t>
6. *Lewis D., Daublain P., Zhang L. et al.* // J. Phys. Chem. B 2008. V. 112. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/jp710718p>
7. *Bhosale S., Sisson A.L., Talukdar P. et al.* // Sci. 2006. V. 313. P. 84. <https://doi.org/10.1126/science.1126524>
8. *Banerji N., Fürstenberg A., Bhosale S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 8912. <https://doi.org/10.1021/jp801276p>
9. *Banerji N., Duvanel G., Perez-Velasco A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 8202. <https://doi.org/10.1021/jp903572r>
10. *Gaiimo J.M., Gusev A.V., Wasielewski M.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8530. <https://doi.org/10.1021/ja026422i>
11. *Holman M.W., Yan P., Adams D.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 8548. <https://doi.org/10.1021/jp0502050>
12. *Hu H., Przhonska O.V., Terenziani F. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 7666. <https://doi.org/10.1039/C3CP50811K>
13. *Sissa C., Delchiaro F., Maiolo F.D. et al.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 164317. <https://doi.org/10.1063/1.4898710>
14. *Rebane A., Drobizhev M., Makarov N.S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118 P. 3749. <https://doi.org/10.1021/jp5009658>
15. *Trinh C., Kirlikovali K., Das S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21834. <https://doi.org/10.1021/jp506855t>
16. *Carlotti B., Benassi E., Spalletti A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 13984. <https://doi.org/10.1039/C4CP00631C>
17. *Carlotti B., Benassi E., Fortuna C.G. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2016. V. 17. P. 136. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500784>
18. *Dereka B., Rosspeintner A., Li Z. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 4643. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01362>
19. *Dereka B., Rosspeintner A., Krzeszewski M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 15624. <https://doi.org/10.1002/anie.201608567>
20. *Dereka B., Rosspeintner A., Stężycki R. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 6029–6034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02944>
21. *Dereka B., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 3927. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01821>
22. *Terenziani F., Painelli A., Katan C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15742. <https://doi.org/10.1021/ja064521j>
23. *Ivanov A.I., Dereka B., Vauthey E.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 164306. <https://doi.org/10.1063/1.4982067>
24. *Ivanov A.I., Tkachev V.G.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 124309. <https://doi.org/10.1063/1.5116015>
25. *Ivanov A.I.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 29165. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10985>
26. *Colobert F., Wencel-Delord J. (Eds).* C-H Activation for Asymmetric Synthesis. Wiley, 2019. 296 p.
27. *Pellissier H.* Asymmetric Metal Catalysis in Enantioselective Domino Reactions. Wiley, 2019. 408 p.
28. *Onsager L.* // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1486. <https://doi.org/10.1021/ja01299a050>
29. *Dereka B., Helbing J., Vauthey E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 17014. <https://doi.org/10.1002/anie.201808324>