

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. Ломоносова

На правах рукописи



СУДАРЬКОВА СВЕТЛАНА МИХАЙЛОВНА

**Строение и динамика незамещенных и фторированных
биарильных систем в электроновозбужденных состояниях**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории термохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Иоффе Илья Нафтольевич**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Зайцевский Андрей Вениаминович**
доктор физико-математических наук, доцент, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра лазерной химии, главный научный сотрудник

Надточенко Виктор Андреевич
доктор химических наук, профессор, Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова РАН, дирекция, директор

Ананьев Иван Вячеславович
кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, лаборатория квантовой химии, заведующий лабораторией

Защита диссертации состоится «18» ноября 2022 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3(МГУ.02.04) Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/497878905/>.

Автореферат разослан «17» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



М. И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования и степень его разработанности

Биарильные соединения являются объектом многочисленных фотохимических исследований, поскольку представляют собой базовые системы, в которых реализуются различные типы фотоиндуцированных превращений. Вопросы строения и динамики возбужденных состояний этих соединений, а также возможность переключения между различными направлениями протекания фотохимических процессов или изменения их кинетических параметров посредством химической модификации имеют ключевое значение для конструирования различных молекулярных устройств с требуемыми свойствами.

Особенности строения и превращений возбужденных состояний биарильных систем зависят, в частности, от длины сопряженного мостика между ароматическими ядрами. Простейшим представителем соединений, в которых такой мостик вообще отсутствует, является бифенил. На его примере может быть непосредственно рассмотрено взаимодействие бензольных циклов, отчасти ослабленное непланарностью молекулы в жидкой и газовой фазе. Отсутствие побочных фотопревращений, таких как фотоизомеризация, продлевает время жизни возбужденных состояний, что расширяет возможности исследования влияния химического замещения и эффектов конденсированных сред на их энергию и строение. Однако в литературе почти отсутствуют современные экспериментальные исследования фотохимии бифенилов с фемтосекундным временным разрешением. Теоретические исследования возбужденных состояний бифенилов представлены несколько лучше, но, к сожалению, в основном ограничиваются исходной незамещенной молекулой.

Введение этиленового мостика между ароматическими циклами приводит к наиболее популярному типу биарильных систем, к которому относятся стильбены и другие диарилэтилены, а в случае мостика $-N=N-$ также азобензолы. В этих соединениях становится возможна нетривиальная эволюция возбужденных состояний, связанная с двумя типами процессов. Один из них представляет собой *транс/цис*-изомеризацию, т.е. вращение вокруг двойной связи, что может представлять интерес с точки зрения конструирования молекулярных роторов или переключателей, основанных на изменении геометрии фотоактивных молекул. Такое поведение характерно для стильбенов и азобензолов. Альтернативным процессом является внутримолекулярная циклизация/ретроциклизация *цис*-изомеров, обеспечивающая переключение между существенно различающимися по своим электронным свойствам биарильной и полиеновой структурами. В качестве переключателей подобного рода широко рассматриваются дитиенилэтилены. Однако и

здесь существующие исследования во многом ограничены базовыми системами, не несущими заместителей в ароматических циклах, несмотря на имеющиеся указания на то, что такое замещение может существенно менять порядок возбужденных состояний и даже порождать новые механизмы их релаксации. Более того, в случае, например, дифурилэтиленов оказываются очень мало изучены даже и сами незамещенные соединения.

При дальнейшем удлинении мостика между ароматическими циклами в α,ω -дифенилполиенах оказывается уже возможна *транс/цис*-изомеризация относительно различных двойных связей мостика, что приводит к увеличению числа фотохимически активных координат. При этом среди нижних возбужденных состояний появляется специфическое «полиеновое» состояние с существенным вкладом двукратных возбуждений, и картина относительного расположения термов в существенной степени определяется эффектами конденсированной фазы. К сожалению, и в случае α,ω -дифенилполиенов существующие исследования во многом ограничены лишь базовыми системами. Таким образом, как в экспериментальных, так и в теоретических исследованиях сверхбыстрой эволюции различных видов биарильных систем в связи с эффектами среды и химического замещения все еще присутствует слишком много пробелов, требующих заполнения. При этом отдельной важной задачей является поиск надежных методов теоретического описания возбужденных состояний таких систем, поскольку имеющиеся на сегодняшний день результаты не всегда демонстрируют удовлетворительное согласие.

Целью данной диссертационной работы было исследование нижних возбужденных состояний и обусловленных ими фотохимических процессов в ряде базовых биарильных систем, влияния фторирования данных систем на их фотохимические свойства, а также вопросов применимости к рассмотрению таких систем различных методов квантовой химии.

Объектами исследования являются бифенил, 1,4-дифенил-1,3-бутадиен и 1,2-ди(3-фурил)этилен, а **предметом** – строение и взаимное расположение возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена и бифенила и его фторпроизводных, а также процесс *транс/цис*-фотоизомеризации 1,4-дифенил-1,3-бутадиена и 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие **задачи**:

1. Анализ фотохимической эволюции бифенила и его фторпроизводных на основании данных спектроскопии поглощения с фемтосекундным временным разрешением.
2. Описание нижних синглетных возбужденных состояний бифенила и его фторпроизводных с использованием неэмпирических методов квантовой химии и объяснение экспериментальных наблюдений с помощью расчетных данных.

3. Анализ фотохимической эволюции различных изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена на основании данных спектроскопии поглощения с фемтосекундным временным разрешением.

4. Выявление вопросов относительного расположения нижних синглетных возбужденных состояний и изомерных особенностей фотоизомеризации 1,4-дифенил-1,3-бутадиена исходя из неэмпирических методов квантовой химии и экспериментальных данных.

5. Теоретическое описание строения возбужденных состояний, механизма *транс/цис*-фотоизомеризации, а также возможных альтернативных координат фотохимической эволюции 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных с помощью неэмпирических методов квантовой химии.

6. Исследование особенностей поведения нестационарного метода функционала плотности (TDDFT) в отношении нижних возбужденных состояний биарильных молекул.

Научная новизна

В работе были впервые получены следующие результаты:

1. На основании расчетов с помощью многоконфигурационной теории возмущений, а также экспериментальных данных, описаны особенности строения нижних синглетных возбужденных состояний бифенила в зависимости от мотива фторирования и продемонстрированы эффекты спонтанной поляризации и понижения симметрии возбужденных высокофторированных бифенилов, наблюдаемые в полярных растворителях.

2. На основании квантово-химических расчетов и спектральных данных определены барьеры фотоизомеризации 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в различных направлениях. С помощью расчетов поляризуемости нижних возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена уточнены особенности перестановки порядка нижних синглетных возбужденных состояний в зависимости от полярности растворителя.

3. С помощью многоконфигурационной теории возмущений описаны особенности *транс/цис*-фотоизомеризации в 1,2-ди(3-фурил)этилене и его различных фторпроизводных и показано появление альтернативных координат релаксации возбужденных состояний в высокофторированных молекулах.

4. Показаны возможности и ограничения нестационарного метода функционала плотности в описании энергий вертикального возбуждения и относительного расположения синглетных состояний в биарильных системах различных видов.

Теоретическая и практическая значимость работы основывается на том, что рассматриваемые биарильные соединения представляют собой базовые модели практически значимых фотохимических систем, которые могут выступать в качестве молекулярных

машин и молекулярных переключателей и играют важную роль в науках о живом. В связи с этим, детальное выяснение механизмов эволюции рассматриваемых базовых систем и возможности их настройки под действием свойств среды и химического замещения необходимо для конструирования и понимания поведения более сложных систем с перспективами практического применения в качестве молекулярных устройств. Кроме того, прояснение особенностей поведения базовых фотохимических соединений имеет и фундаментальное значение, поскольку методы прецизионного описания динамики возбужденных систем требуют дальнейшего развития, и рассматриваемые модельные системы представляют собой удобные объекты для подобных исследований и, в частности, для выяснения возможностей различных квантово-химических подходов в задачах описания возбужденных состояний с требуемой количественной точностью.

Методология и методы исследования включают в себя комбинацию неэмпирических квантово-химических и экспериментальных методов для описания фотохимии и возбужденных состояний биарильных систем.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фторирование бифенила и 1,2-ди(3-фурил)этилена приводит к перестройке набора нижних возбужденных состояний. Глубокое фторирование может приводить к возникновению возбужденных состояний с зарядовой асимметрией и порождать дополнительные координаты релаксации возбуждения.

2. Фотохимическая эволюция фторированных 1,2-ди(3-фурил)этиленов существенно зависит от мотива замещения, причем в высокофторированных молекулах может иметь место конкуренция *транс/цис*-изомеризации и пирамидализации фторированного центра в фурильном цикле.

3. Фотохимическая эволюция изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в жидкой фазе обусловлена однократно возбужденным синглетным состоянием, которое не является нижним в газовой фазе, но стабилизируется за счет эффектов среды. Связи бутадиенового мостика участвуют в процессах *транс/цис*-изомеризации по отдельности, при этом изомеризация в *транс*-направлении оказывается предпочтительной.

4. Нестационарный метод функционала плотности (TDDFT) оказывается ненадежным даже для неполярных возбужденных состояний биарильных систем, и предсказываемые им энергии возбуждения существенно зависят от выбранной аппроксимации обменно-корреляционной энергии. Также имеют место качественно ошибочные предсказания координат релаксации возбужденных состояний. В то же время, метод TDDFT обеспечивает удовлетворительное описание поверхностей потенциальной энергии неполярных возбужденных состояний по отдельности.

Достоверность результатов обеспечивается использованием комбинации высокоуровневых квантово-химических расчетов и надежных, воспроизводимых данных электронной спектроскопии, в том числе и с фемтосекундным временным разрешением, полученных с использованием современного оборудования, причем экспериментальные и расчетные результаты демонстрируют хорошее согласие.

Личный вклад автора состоит в сборе, анализе и систематизации литературных данных по теме диссертационной работы, проведении представленных в работе квантово-химических расчетов, интерпретации результатов спектроскопических экспериментов на основе расчетных данных, анализе и обсуждении полученных при этом выводов.

Автором были подготовлены материалы о проделанной работе для публикаций по исследуемой теме, а также для международных конференций. В работах, опубликованных в соавторстве, основной вклад принадлежит Сударьковой С. М.

Экспериментальные данные, в том числе спектры поглощения с фемтосекундным разрешением, были предоставлены коллегами из Гумбольдтовского университета г. Берлина, Германия.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на международных конференциях: “V. A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry”, Великий Новгород, Россия, 2021; “9th Molecular Quantum Mechanics Conference”, Гейдельберг, Германия, 2019; “XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2018»”, Москва, Россия, 2018.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты работы изложены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М. В. Ломоносова по специальности 1.4.4. — «Физическая химия».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), расчетной части (глава 3), обсуждения полученных результатов (глава 4), заключения, содержащего основные результаты и выводы данной работы, а также обсуждения перспектив дальнейших исследований, списка литературы, состоящего из 155 наименований, списка сокращений и условных обозначений. Материалы работы изложены на 127 страницах, и содержат 41 рисунок и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность поставленной в рамках диссертационной работы задачи, поставлена цель исследования и необходимые для ее достижения задачи, представлены объект и предмет исследования, продемонстрированы научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации работы и публикациях по материалам диссертационного исследования.

Обзор литературы

Обзор литературы приводится в первой главе и состоит из четырех основных разделов. В первом разделе содержится информация о спектроскопических исследованиях фотохимического поведения бифенила и его фторированных производных, а также расчетных исследованиях низших синглетных возбужденных состояний незамещенного бифенила.

Во втором разделе дан краткий обзор ключевых экспериментальных сведений о фотохимической *транс/цис*-изомеризации стильбена как типичного представителя широкого класса диарилэтиленов, а также о влиянии его фторирования на особенности строения и динамики возбужденных состояний.

В третьем разделе содержится обзор спектроскопических исследований 1,4-дифенил-1,3-бутадиена и имеющихся представлений о взаимном расположении его нижних возбужденных состояний 2^1A_g и 1^1B_u в различных растворителях, а также о динамике фотовозбужденного *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена.

Четвертый раздел посвящен рассмотрению используемых в работе квантово-химических методов, включая метод функционала плотности, нестационарный метод функционала плотности в варианте линейного отклика и многоконфигурационную квазивыврожденную теорию возмущений второго порядка в варианте ХМСQDPT2.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны подробности спектроскопических исследований, осуществленных для некоторых из рассматриваемых в работе биарильных систем нашими соавторами из Гумбольдтовского университета г. Берлина, Германия.

Расчетная часть

В расчетной части описаны подробности квантово-химических расчетов рассматриваемых в работе биарильных систем.

Обсуждение результатов

Обсуждение результатов состоит из трех глав, каждая из которых посвящена описанию фотохимического поведения одного из типов рассматриваемых биарильных систем.

В первой части обсуждения результатов рассматривается фотохимическая эволюция бифенила (bP) и его фторпроизводных: 4,4'-дифторбифенила (2F-bP), 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенила (8F-bP) и перфторбифенила (10F-bP). Она состоит из двух частей, первая из которых посвящена экспериментальному исследованию фотохимии бифенила и его фторпроизводных методами стационарной и фемтосекундной спектроскопии, а вторая – расчетным исследованиям возбужденных состояний.

Стационарные спектры поглощения и вынужденного испускания были зарегистрированы при комнатной температуре в *n*-гексане и ацетонитриле для проверки возможных сольватохромных эффектов. Влияние растворителя на положение полос поглощения всех рассматриваемых бифенилов оказалось незначительным. Изменение полярности растворителя также не влияет на положение полос вынужденного испускания в незамещенном бифениле и 4,4'-дифторбифениле, однако в глубокофторированных бифенилах, 8F-bP и 10F-bP, наблюдается батохромный сдвиг полос вынужденного испускания при переходе от *n*-гексана от ацетонитрилу на 400 см^{-1} и 1000 см^{-1} соответственно, свидетельствующее о полярности возбужденного состояния.

Спектры поглощения с фемтосекундным разрешением бифенила и 4,4'-дифторбифенила при комнатной температуре при длине волны возбуждения 267 нм демонстрируют сходную динамику. Начальное возбуждение приводит к заселению возбужденного состояния S_3 , после чего протекает сверхбыстрый процесс релаксации в состояние S_1 (около 0.1 пс). Дальнейшая релаксация происходит уже в наносекундном временном диапазоне и может быть связана с медленным процессом интеркомбинационной конверсии в триплетные состояния.

В глубокофторированных бифенилах 8F-bP и 10F-bP возбуждение при 267 нм приводит к заселению квазивырожденной пары состояний S_1+S_2 , и сверхбыстрая спектральная релаксация в пределах 0.1 пс может отражать формирование полярного состояния пониженной симметрии за счет взаимодействия состояний S_1+S_2 . Кроме того,

кинетический анализ спектра вынужденного испускания 10F-bP в первые пикосекунды эволюции демонстрирует присутствие затухающих колебаний, которые могут свидетельствовать об участии дополнительной релаксационной координаты, связанной с выходом атома фтора из плоскости в состоянии S_1 .

Граничные орбитали бифенила (Рис. 1) включают квазивырожденные пары ВЗМО–2/ВЗМО–1 и НВМО+1/НВМО+2. При этом относительные энергии граничных орбиталей оказываются существенно зависящими от мотива фторирования. Это может быть объяснено тем, что общее понижение орбитальных энергий в результате фторирования компенсируется взаимодействием с неподеленными электронными парами атомов фтора, величина которого должна коррелировать со степенью локализации каждой рассматриваемой орбитали во фторированных положениях. Так, фторирование в положение 4 и 4' мало влияет на энергию ВЗМО и НВМО, имеющих узлы около этих положений, но стабилизирует квазивырожденные пары орбиталей. Напротив, фторирование в положения 2, 3, 4 и 5 фенильных колец стабилизирует ВЗМО и НВМО, но почти не оказывает влияния на квазивырожденные пары.

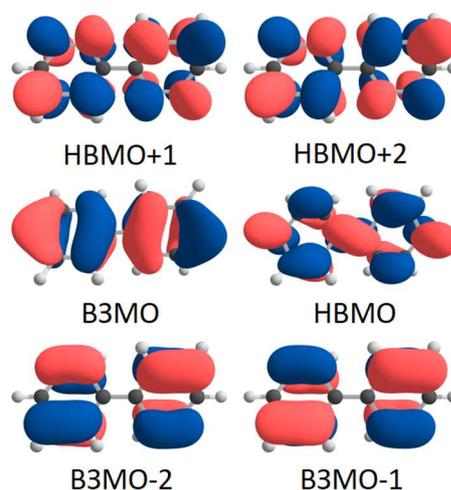


Рис. 1. Ключевые граничные орбитали bP, PBE0/Def2-TZVPP.

Энергии вертикальных переходов в бифениле и его фторпроизводных были рассчитаны с помощью теории возмущений XMCQDPT2 с включением в активное пространство всех 12 π -орбиталей и базисным набором Def2-TZVPP. Геометрии систем были получены в результате оптимизации как методом функционала плотности (PBE0/Def2-TZVPP), так и с помощью самой теории возмущений (Табл. 1). В целом, различия между расчетами оказываются невелики, и оптимизация с помощью теории возмущений несколько улучшает соответствие расчетных величин с доступными экспериментальными оценками. Некоторые расхождения для энергии возбуждения в состоянии S_3 в высокофторированных бифенилах может быть связано с «мягкостью» торсионной координаты в основном состоянии и выраженной зависимостью энергии данного состояния от недостаточно точно оптимизируемой величины торсионного угла. Было также показано, что использование базисных наборов с диффузными функциями не приводит к сколько-нибудь заметным уточнениям, а переход к четырехэкспонентным базисным наборам меняет результаты в пределах не более 0.1 эВ.

Табл. 1. Энергии вертикальных переходов (в эВ), силы осцилляторов (приведены в скобках) и основные вклады (более 15% по весу) для трех нижних возбужденных состояний в бифенилах, рассчитанные с использованием XMCQDPT2/Def2-TZVPP. ВЗМО и НВМО обозначены аббревиатурами «Н» и «L» соответственно. Экспериментальные оценки энергий возбуждения приводятся на основе настоящей работы и литературных данных [1, 2].

	$E_{\text{calc}}(f_{0i})$ после оптимизации PBE0/Def2-TZVPP	$E_{\text{calc}}(f_{0i})$ после оптимизации XMCQDPT2/Def2-TZVPP	E_{exp}	Преобладающие вклады возбуждений
bP				
$S_1 (^1B_2)$	4.61 (0.00)	4.50 (0.00)	~4.5	H→L, H→L+1
$S_2 (^1B_3)$	4.66 (0.00)	4.56 (0.00)		H→L+2
$S_3 (^1B_1)$	5.03 (0.76)	4.95 (0.73)	5.00	H→L
2F-bP				
$S_1 (^1B_2)$	4.48 (0.01)	4.39 (0.01)	~4.5	H→L+1
$S_2 (^1B_3)$	4.57 (0.02)	4.42 (0.02)		H→L+2
$S_3 (^1B_1)$	5.12 (0.72)	5.05 (0.70)	5.08	H→L
8F-bP				
$S_1 (^1B_2)$	4.59 (0.02)	4.51 (0.02)	4.52	H→L
$S_2 (^1B_3)$	4.60 (0.05)	4.52 (0.04)		H→L
$S_3 (^1B_1)$	5.65 (0.74)	5.58 (0.73)	~5.42	H→L
10F-bP				
$S_1 (^1B_2)$	4.72 (0.02)	4.63 (0.01)	4.65	H→L
$S_2 (^1B_3)$	4.72 (0.01)	4.64 (0.00)		H→L
$S_3 (^1B_1)$	5.68 (0.72)	5.62 (0.70)	~5.45	H→L

Важно заметить, что с некоторого момента дальнейшее расширение модельного пространства в методе XMCQDPT2 приводит к ухудшению предсказаний энергий всех вертикальных переходов. Это связано с тем, что гамильтониан нулевого приближения, диагонализированный на более широком модельном пространстве, начинает все хуже описывать прежде всего основное электронное состояние.

Эволюция возбужденных состояний бифенила и его фторпроизводных была исследована посредством оптимизации с помощью теории возмущений XMCQDPT2/Def2-

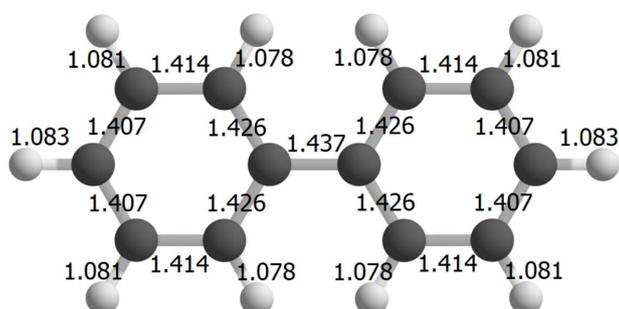


Рис. 2. Геометрия bP в минимуме на поверхности S_1 , XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

TZVPP. В незамещенном бифениле после возбуждения в состояние S_3 наблюдается релаксация через систему конических пересечений в состояние S_1 . При этом на поверхностях потенциальной энергии S_3 и S_2 не было обнаружено никаких дополнительных локальных минимумов. Минимум на поверхности S_1 представляет собой неполярное

состояние $^1B_{2g}$, соответствующее планарной геометрии симметрии D_{2h} (Рис. 2). Интересно, что использование базисного набора Def2-TZVP, отличающегося от Def2-TZVPP лишь отсутствием дополнительного набора поляризационных функций для атомов водорода,

приводит к некорректным результатам, а именно к предсказанию существования еще одного минимума на поверхности S_1 , который, как было показано, является вычислительным артефактом.

Оценка энергии 0-0 перехода без поправки на нулевые колебания с использованием базисного набора Def2-TZVPP составила 4.17 эВ, а с более широким базисным набором Def2-QZVPP – 4.26 эВ. Согласно колебательно разрешенным спектрам в сверхзвуковых пучках [3], эта энергия составляет 4.37 эВ. Причиной некоторого несоответствия с экспериментальными данными может являться потеря в экспериментальных спектрах нескольких малоинтенсивных колебательных полос вследствие значительного изменения торсионного угла при переходе от основного к возбужденному состоянию. Это предположение косвенно подтверждается хорошим совпадением литературных данных энергии 0-0 перехода в кристалле [4], где молекула бифенила в состоянии S_0 является плоской, с расчетными данными в приближении плоской геометрии бифенила в основном состоянии.

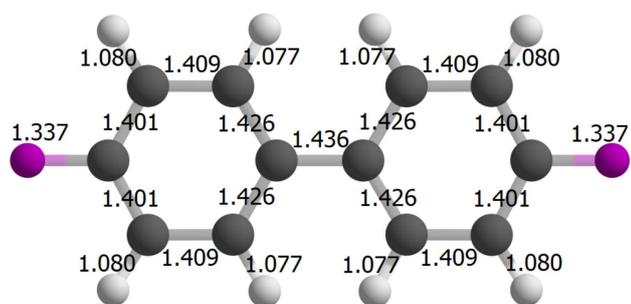


Рис. 3. Геометрия 2F-bP в минимуме на поверхности S_1 , XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

на нулевые колебания составляет 3.94 эВ. Отмечается важность аккуратного подбора модельного пространства XMCQDPT2: так, в некоторых случаях наблюдается вычислительный артефакт с несколько искаженной геометрией минимума S_1 со снижением симметрии до C_{2h} .

8F-bP также не содержит минимумов на поверхности S_3 , и спуск через систему конических пересечений приводит в состояние S_1 . Однако, в данном случае минимум S_1 представляет собой полярное состояние с явным нарушением симметрии. Геометрия является непланарной вследствие отталкивания атомов фтора соседних циклов, и симметрия молекулы понижается до C_2 за счет неэквивалентности фенильных колец (Рис. 4). В этом

В 4,4'-дифторбифениле наблюдается схожая с незамещенным бифенилом эволюция: возбуждение в состояние S_3 , в котором отсутствует минимум, с последующей релаксацией в состояние S_1 через систему конических пересечений. Последнее также представляет собой неполярное состояние ${}^1B_{2g}$ (Рис. 3), а энергия 0-0 перехода без поправок на

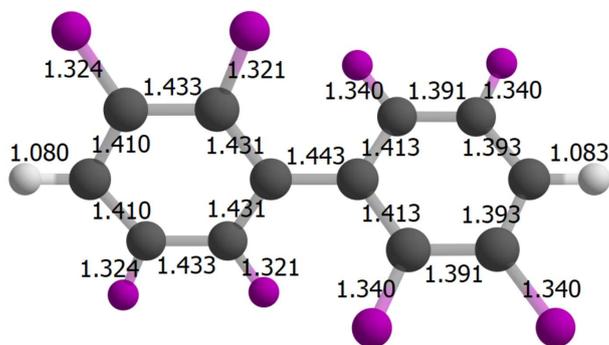


Рис. 4. Геометрия цвиттер-ионного минимума на поверхности S_1 8F-bP, XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

цвиттер-ионном состоянии происходит снятие вырождения с квазивырожденной пары ВЗМО–2/ВЗМО–1, и каждая из новых орбиталей ВЗМО–1_{as} и ВЗМО–2_{as} становится локализованной на своем фенильном фрагменте. В соответствии с этим состояние S₁ представляет собой одноэлектронный переход ВЗМО–1_{as}→НВМО (Рис. 5). Дипольный момент в цвиттер-ионном состоянии составляет 3.0 Д.

В перфторбифениле также имеет место релаксация через систему конических пересечений в

состояние S₁, где, как и в случае 8F-bP, происходит существенное нарушение симметрии (Рис. 6). Однако сам характер нарушения симметрии в 10F-bP отличается: наблюдается выход атома фтора в положении 4 из плоскости фенильного кольца, и симметрия молекулы

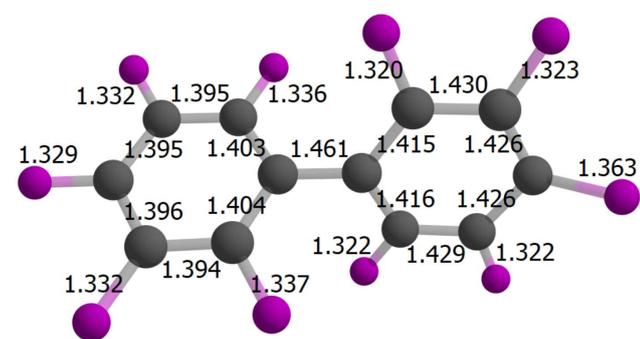


Рис. 6. Геометрия 10F-bP в минимуме на поверхности S₁, XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

снижается до тривиальной. Состояние S₁ порождается одноэлектронным переходом ВЗМО–1_{as}→НВМО (Рис. 5), что является результатом снятия вырождения с квазивырожденной пары ВЗМО–2/ВЗМО–1. Согласно оценкам метода XMCQDPT2, дипольный момент в такой конфигурации составляет всего 0.6 Д, что не может объяснить сольватохромный сдвиг в спектре вынужденного испускания. Однако он может быть объяснен исключительно высокой поляризуемостью возбужденного состояния с наибольшим главным значением тензора поляризуемости, достигающем 60 Å³.

На примере бифенилов была исследована корректность оценок энергий вертикальных переходов в нижние возбужденные синглетные состояния, получаемых с помощью метода TDDFT с использованием различных обменно-корреляционных функционалов. Было показано, что рассчитываемая энергия вертикальных возбуждений во все три синглетные возбужденные состояния растет при увеличении доли хартри-фоковского обмена, однако этот рост неодинаков и может быть связан со степенью перераспределения электронной плотности при сохранении общей неполярности в возбужденном состоянии. Переход ВЗМО→НВМО в состояние S₃ во всех бифенилах точнее всего воспроизводит функционал PBE0, а энергию для квазивырожденной пары состояний S₁+S₂ – функционалы PBE в bP и 2F-bP и TPSSh и O3LYP в 8F-bP и 10F-bP.

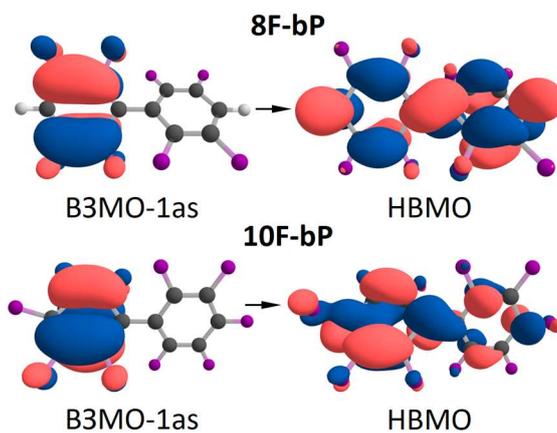


Рис. 5. Орбитали молекул 8F-bP и 10F-bP, одноэлектронный переход между которыми порождает состояние S₁.

Во второй части обсуждения результатов рассматривается фотохимическая *транс/цис*-изомеризация 1,2-ди(3-фурил)этилена (3DFE) и его фторпроизводных: 1,2-дифтор-1,2-ди(3-фурил)этилена (2F-3DFE), 1,1',3,3',4,4'-гексафтор-1,2-ди(3-фурил)этилена (6F-3DFE) и перфтор-1,2-ди(3-фурил)этилена (8F-3DFE). В данном случае даже исходная нефторированная система является совершенно недостаточно изученной.

Граничные орбитали 3DFE, определяющие нижние электронные состояния, приведены на Рис. 7. Тенденции в изменении их энергий при фторировании также оказывается возможно объяснить исходя из общего электроноакцепторного эффекта атомов фтора и отталкивания между их неподеленными парами и электронной плотностью π -орбиталей.

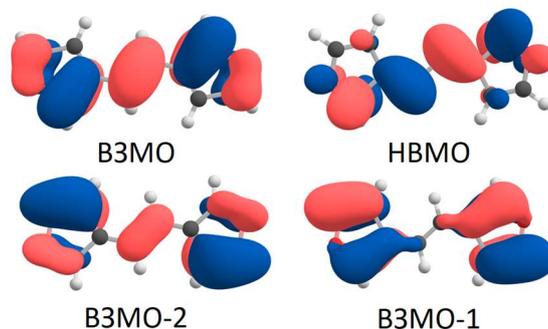


Рис. 7. Граничные орбитали 3DFE.

Энергии вертикальных переходов в 1,2-ди(3-фурил)этилене и его фторпроизводных были рассчитаны методом ХМCQDPT2 с базисным набором Def2-TZVPP в геометриях, полученных на уровне PBE0/Def2-TZVPP (Табл. 2). Активное пространство включало все 12 π -орбиталей. Для всего ряда 3DFE состояние S_1 представляет собой состояние с высокой величиной силы перехода, в основном порожденное одноэлектронным переходом ВЗМО→НВМО с весом около 60–70%. Влияние фторирования на состояние S_1 проявляется в увеличении энергий возбуждения, которое достигает 0.4 эВ при переходе к перфторированной молекуле. Фторирование фурильных фрагментов в 6F-3DFE и 8F-3DFE приводит к увеличению энергии S_1 с одновременным понижением энергии S_2 , сокращая зазор между двумя состояниями до примерно 0.2 эВ по сравнению с незамещенным 3DFE, где зазор составляет примерно 0.5 эВ.

Рассмотрение энергий вертикальных переходов в состояние S_1 с использованием других базисных наборов, в том числе четырехэкспонентных и включающих диффузные функции, не выявило значительных отличий в энергиях перехода для всего ряда 3DFE, и разница составила не более 0.05 эВ.

Также была исследована зависимость энергии возбуждения в состояние S_1 от размера модельного пространства ХМCQDPT2. Как и в случае бифенилов, существенное расширение модельного пространства приводит к ухудшению описания вертикальных переходов вследствие роста энергии основного состояния.

Табл. 2. Энергии вертикальных переходов (в эВ) в три нижние синглетные возбужденные состояния 3DFE и его фторпроизводных, полученные на уровне XMCQDPT2/Def2-TZVPP. В скобках указаны силы осциллятора для соответствующих переходов.

		$E_{\text{верт}} (f_{0i}), \text{эВ}$			
		3DFE		2F-3DFE	
		транс-	цис-	транс-	цис-
S_1		4.66 (0.88)	4.71 (0.74)	4.78 (0.93)	4.81 (0.77)
S_2		5.13 (0.00)	5.22 (0.01)	5.14 (0.00)	5.23 (0.04)
S_3		5.35 (0.02)	5.22 (0.10)	5.35 (0.12)	5.34 (0.00)
		6F-3DFE		8F-3DFE	
		транс-	цис-	транс-	цис-
S_1		4.71 (0.94)	4.76 (0.66)	5.06 (0.66)	5.02 (0.56)
S_2		4.98 (0.00)	5.00 (0.00)	5.27 (0.00)	5.35 (0.02)
S_3		5.47 (0.29)	5.64 (0.32)	5.71 (0.41)	5.71 (0.20)

Координата *транс/цис*-фотоизомеризации в 3DFE и его фотопроизводных была исследована с помощью теории возмущений. В незамещенном 3DFE вслед за возбуждением в состояние S_1 сначала должна следовать сверхбыстрая релаксация валентных координат. Затем происходит безбарьерное движение вдоль торсионной координаты, т.е. вращение вокруг ослабленной в состоянии S_1 центральной двойной связи (Рис. 8). По достижении

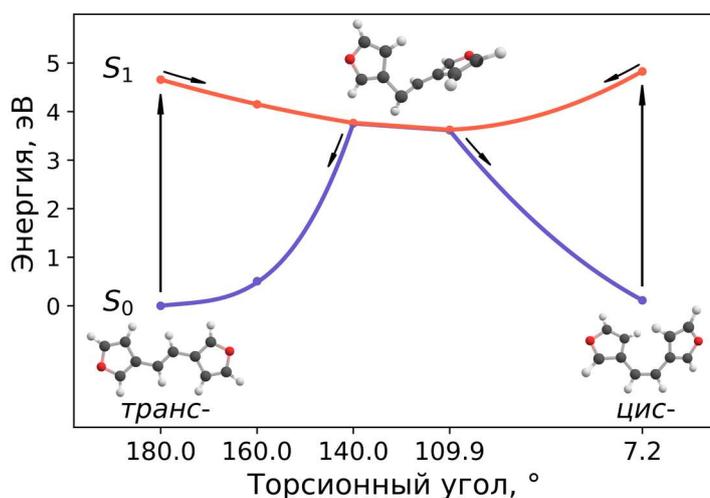


Рис. 8. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии S_0 и S_1 в 3DFE вдоль пути *E/Z*-изомеризации на поверхности S_1 , полученные на уровне XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

величины торсионного угла $\sim 140^\circ$ будет проявляться спонтанная поляризация, сопровождаемая пирамидализацией одного из атомов углерода центрального этиленового фрагмента. Как и в случае других диарилэтиленов, спонтанная поляризация возникает вследствие перестановки и квазивырождения орбиталей ВЗМО и НВМО вдоль пути

E/Z-изомеризации. Это приводит к сближению состояний S_1 и S_2 различной симметрии, и их взаимодействия вдоль асимметричной координаты пирамидализации приводят к снятию вырождения, понижению молекулярной симметрии C_2 до тривиальной, и возникновению цвиттер-ионного «фантомного» состояния Р (далее Р – перпендикулярное или «фантомное» состояние). В состоянии с нарушенной симметрией ВЗМО и НВМО оказываются локализованы на разных половинах молекулы, и их энергия начинает существенно различаться (Рис. 9). В фантомном состоянии доминирует закрытая электронная конфигурация $(\phi_{\text{left}})^2$ с весом около 80%, а

дипольный момент достигает 9.8 Д. В то же время состояние S_0 становится существенно бирадикальным с конфигурацией $(\varphi_{\text{left}})^1(\varphi_{\text{right}})^1$. Пирамидализация этиленового центра достигает величины $\theta_p \approx 38^\circ$ при сопутствующей существенной неэквивалентности фурильных циклов.

В 2F-3DFE наблюдается во многом аналогичная 3DFE эволюция (Рис. 10). После вертикального возбуждения должно происходить безбарьерное движение до достижения области конического пересечения при величине торсионного угла около 140° , в котором наблюдается начало пирамидализации атома углерода этиленового фрагмента и снятие вырождения состояний с образованием асимметричных граничных орбиталей, схожих по

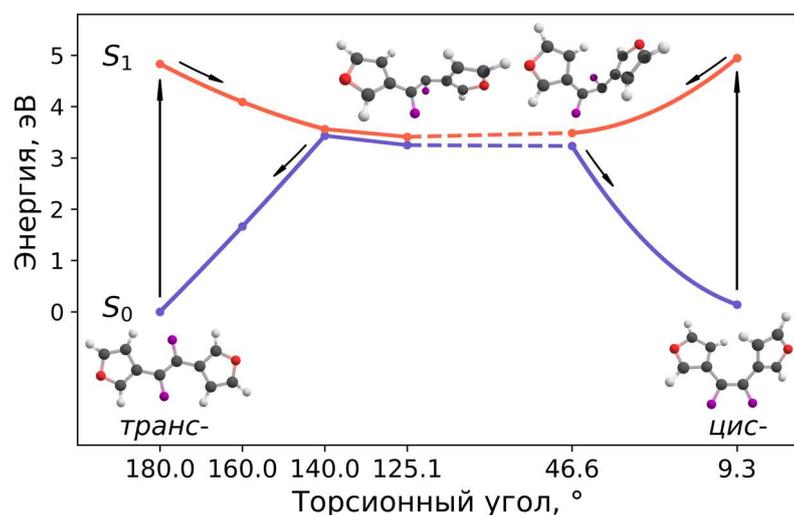


Рис. 10. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии S_0 и S_1 в 2F-3DFE вдоль пути E/Z-изомеризации на поверхности S_1 , полученные на уровне XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

различных перпендикулярных состояний [5].

В 6F-3DFE следует ожидать принципиально отличный характер эволюции возбужденного состояния (Рис. 11). Релаксация вертикального возбуждения в *транс*-изомере будет происходить не за счет движения вдоль торсионной координаты, а за счет значительного выхода атома фтора при атоме углерода в положении 2 фурильного кольца (Рис. 12а) вплоть до достижения пересечения с основным состоянием при больших углах пирамидализации соответствующего атома углерода. Подобное геометрическое искажение с выходом атома фтора из плоскости арильного кольца наблюдалось в перфторированном бифениле в настоящей работе, а также в глубокофторированном бензоле согласно

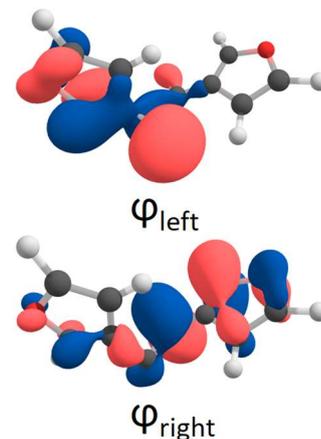


Рис. 9. Граничные МО φ_{left} и φ_{right} , образующиеся в результате псевдо-ян-теллеровского искажения в перпендикулярном состоянии.

форме с представленными на Рис. 9. Однако фотоизомеризация из области *транс*- и *цис*-изомеров может здесь приводить к обнаружению различных перпендикулярных состояний, главное отличие которых заключается в направлении пирамидализации атома углерода. Стоит отметить, что замещенные по этиленовой связи стильбены также демонстрируют образование двух

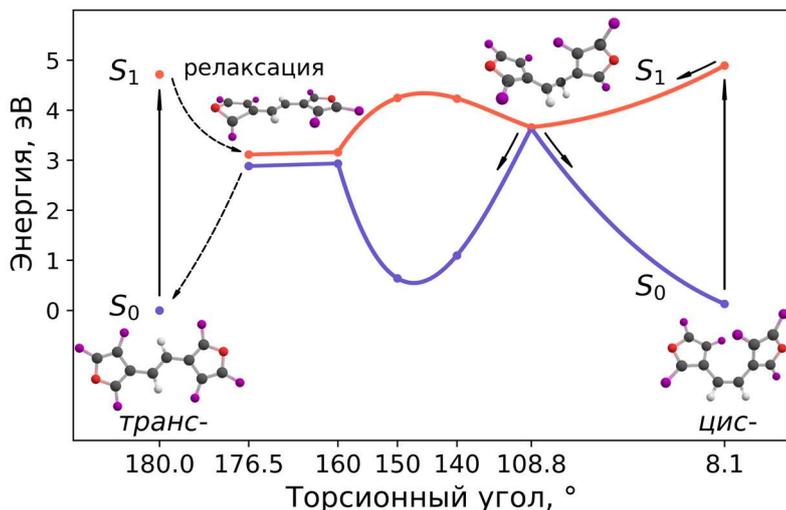


Рис. 11. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии S_0 и S_1 в 6F-3DFE вдоль пути E/Z-фотоизомеризации на S_1 , XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

не превышает 2 Д.

Движение вдоль торсионной координаты также приводит в конечном итоге к пересечению с основным состоянием в конфигурации P с дипольным моментом 9 Д, аналогичной случаю нефторированного 3DFE, и при этом атом фтора в фурильном цикле возвращается в плоскость. Однако наличие заметного барьера между областями потенциальной поверхности S_1 , отвечающими пирамидализации фурильного и этиленового центров, позволяет ожидать, что торсионное движение будет здесь подавлено.

В перфторированном 8F-3DFE обнаруживаются те же две координаты пирамидализации, что и в 6F-3DFE, однако переход между соответствующими областями потенциальной поверхности S_1 оказывается гораздо более пологим. При этом вдоль всего пути от области пирамидализации фурильного центра до области пирамидализации этиленового центра потенциальные поверхности S_1 и S_0 остаются близки к пересечению (Рис. 13). Интересно, что в 8F-3DFE, в отличие от остальных рассмотренных молекул, присутствует неглубокий локальный минимум в состоянии P на поверхности S_1 с дипольным моментом 12 Д.

Исследование применимости метода TDDFT к описанию вертикальных возбуждений и транс/цис-фотоизомеризации в ряду 3DFE показало, что хорошее предсказание энергии возбуждения достигается для разных нижних возбужденных состояний при использовании

литературным данным [6]. В отличие от пирамидализации при вращении вокруг этиленовой связи, пирамидализация в кольце не приводит к возникновению зарядовой асимметрии: граничные орбитали, ответственные за доминирующие электронные конфигурации в состояниях S_0 и S_1 локализованы на одном и том же фурильном фрагменте (Рис. 12б), и дипольный момент в состоянии S_1

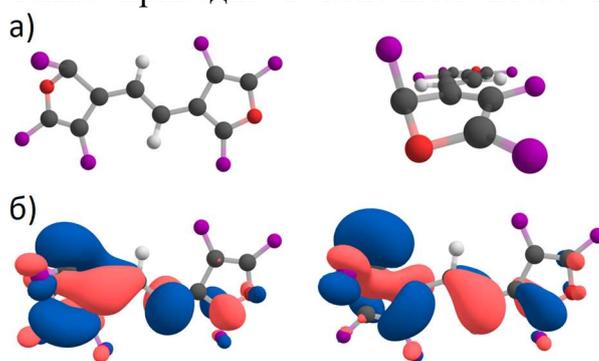


Рис. 12. а) Две проекции 6F-3DFE в точке пересечения S_1/S_0 с пирамидализацией фурильного кольца. б) Асимметричные граничные орбитали в геометрии с пирамидализованным фурильным циклом.

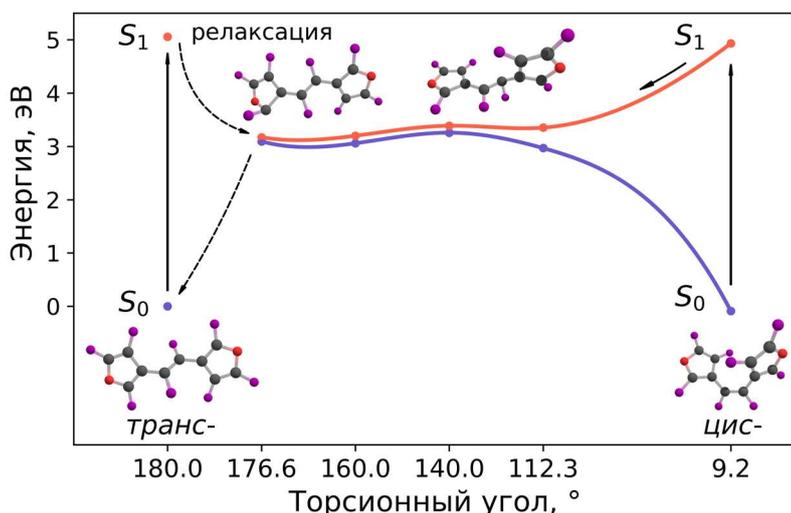


Рис. 13. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии S_0 и S_1 в 8F-3DFE вдоль пути E/Z-изомеризации на поверхности S_1 , полученные на уровне XMCQDPT2.

выяснилось, что метод TDDFT не позволяет корректно воспроизводить некоторые ключевые особенности ППЭ возбужденного состояния. Например, в 6F-3DFE и 8F-3DFE не обнаруживается координата пирамидализации в фурильном центре. Напротив, в некоторых случаях предсказывается образование высокополярного состояния в результате поворота одного из фурильных циклов из плоскости, что не подтверждается методом теории возмущений.

В третьей части обсуждения результатов рассматривается фотохимическая эволюция 1,4-дифенил-1,3-бутадиена. Сначала рассматриваются экспериментальные данные стационарной и фемтосекундной спектроскопии, а затем расчетные исследования возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена (DPB).

Были получены стационарные спектры поглощения при комнатной температуре *транс,транс*- (tt), *цис,транс*- (ct) и *цис,цис*- (cc) изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена в *n*-гексане и ацетонитриле. Спектры поглощения *цис,транс*- и *цис,цис*- изомеров демонстрируют гипсохромный сдвиг и потерю частичного колебательного разрешения. Сопоставление со спектром вынужденного испускания позволило оценить энергию 0-0 перехода в *транс,транс*-изомере величиной 28506 см^{-1} .

Разностные спектры поглощения с фемтосекундным временным разрешением, зарегистрированные при комнатной температуре для ttDPB при длине волны возбуждения 351 нм, демонстрируют начальную сверхбыструю релаксацию в диапазоне 1 пс, не связанную с высокоамплитудными движениями. После этого происходит моноэкспоненциальное затухание сигнала, отражающее движение вдоль торсионной координаты одной из двойных связей в сторону поляризованной перпендикулярной конфигурации, предшествующей релаксации системы в основное состояние,

разных обменно-корреляционных функционалов, как это наблюдалось и в других диариалэтиленах. В частности, энергия перехода в состояние S_1 в 3DFE и 2F-3DFE наиболее точно воспроизводится с использованием функционала PBE0, а в глубокофторированных 3DFE лучшее совпадение позволяют получить функционалы M06-2X и CAM-B3LYP. Кроме того,

сопровождаемой *транс/цис*-изомеризацией. Это движение связано с преодолением небольшого лимитирующего потенциального барьера в возбужденном состоянии, и соответствующее время изомеризации в *n*-гексане и ацетонитриле составляет 829 и 26.8 пс соответственно, что соответствует уменьшению величины энергетического барьера в ацетонитриле на ~ 8.4 кДж/моль по сравнению с *n*-гексаном. В более поздних спектрах идентифицировано присутствие продуктов фотоизомеризации, а именно *ctDPB* и *ccDPB*, а также полосы, которые могут отвечать триплетному состоянию *ttDPB* и продукту внутримолекулярной циклизации *ctDPB*. Сравнение времен фотоизомеризации *ttDPB* в более широком ряду растворителей показало, что время фотоизомеризации растет с увеличением вязкости растворителя, но уменьшается с увеличением его полярности.

Известно, что в *ttDPB* имеет место квазивырождение состояний 1^1B_u и 2^1A_g , где последнее характеризуется существенным вкладом двухэлектронного возбуждения и не проявляется в спектрах однофотонного поглощения. Поэтому были зарегистрированы спектры двухфотонного поглощения с возбуждением при длине волны 620–675 нм. Известно, что в газовой фазе состояние 2^1A_g располагается примерно на 1150 см^{-1} ниже, чем состояние 1^1B_u . Проведенный в настоящей работе анализ зависимости интенсивности сигнала от длины волны двухфотонного возбуждения указывает, что в ацетонитриле состояние 2^1A_g располагается более чем на 1000 см^{-1} выше состояния 1^1B_u , и таким образом нижним возбужденным состоянием является 1^1B_u , что соответствует и литературным данным [7].

Фемтосекундные спектры *ctDPB*, зарегистрированные при комнатной температуре в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 320 нм, выявляют более быструю эволюцию по сравнению с *ttDPB*. Нарастающая за 1.7 пс полоса вынужденного испускания затухает за 23 пс в *n*-гексане и 8 пс в ацетонитриле, свидетельствуя о более быстрой фотоизомеризации. Наконец, в спектрах *ccDPB*, полученных при комнатной температуре при той же длине волны возбуждения имеет место очень быстрое (0.2 пс) исчезновение исходных полос возбужденного состояния, за счет чего можно наблюдать полосы поляризованной перпендикулярной конфигурации, затухающие за 5 пс в *n*-гексане и 1.6 пс в ацетонитриле. Таким образом, в *ccDPB* величина энергетического барьера на пути $P \rightarrow S_0$ оказывается выше величины барьера $S_1 \rightarrow P$.

В расчетных исследованиях 1,4-дифенил-1,3-бутадиена был прежде всего изучен исходный ротамерный состав в основном состоянии по отношению к центральной одинарной связи (PBE0/Def2-TZVPP, Табл. 3). Согласно полученным данным, равновесная доля син-ротамеров при комнатной температуре не превышает 0.1%, и поэтому были рассмотрены только анти-ротамеры.

Табл. 3. Относительные энергии анти/син-ромеров DPB, полученные на уровне PBE0/Def2-TZVPP.

изомер/рономер	Энергия, кДж/моль
транс-анти-транс	0.0
транс-син-транс	16.9
транс-анти-цис	11.8
транс-син-цис	34.3
цис-анти-цис- C_2	22.4
цис-анти-цис- C_i	28.7
цис-син-цис	45.0

Для объяснения перестановки состояний в ttDPB при переходе от газовой фазы даже к неполярным углеводородам сначала были получены энергии вертикальных переходов с помощью метода XMPQDPT2. Согласно данным XMCQDPT2, в ttDPB при равновесной геометрии основного состояния состояние 1^1B_u находится ниже 2^1A_g на 0.28 эВ (Табл. 4), что противоречит экспериментальным результатам в газовой фазе.

Табл. 4. Энергии вертикальных переходов в нижние синглетные возбужденные состояния изомеров DPB, полученные с помощью XMCQDPT2/Def2-TZVPP. В скобках указаны силы осциллятора.

	$E_{\text{возб}} (f_{0i}), \text{эВ}$		
	ttDPB	ctDPB	ccDPB
S_1	3.77 (1.51), 1^1B_u	3.88 (1.04)	4.00 (1.16)
S_2	4.05 (0.00), 2^1A_g	4.34 (0.00)	4.46 (0.00)

Однако оптимизация стационарных точек на поверхностях S_1 и S_2 демонстрирует результаты, соответствующие эксперименту. Состояния 1^1B_u и 2^1A_g ttDPB были оптимизированы с помощью теории возмущений XMCQDPT2 с последующим вычислением их поляризуемости посредством дифференцирования энергии по величине приложенного поля. Активное пространство включало 12 из 16 π -орбиталей системы. Состояние 1^1B_u порождается одноэлектронным возбуждением ВЗМО→НВМО, составляющим около 80% по весу. Основные вклады в 2^1A_g включают 30% двухэлектронного возбуждения $(\text{ВЗМО})^2 \rightarrow (\text{НВМО})^2$ и два одноэлектронных возбуждения: ВЗМО–1→НВМО и ВЗМО→НВМО+1, примерно по 15% каждого (Рис. 14). Оптимизация показала, что минимум состояния 2^1A_g в газовой фазе действительно располагается на 0.05 эВ ниже, чем минимум 1^1B_u . В обоих случаях сохраняется планарность и симметрия C_{2h} . Рассчитанные с поправкой на взаимодействие данных двух состояний друг с другом изотропные поляризуемости составили 12 \AA^3 для и 25 \AA^3 для 2^1A_g и 1^1B_u соответственно,

причем первая величина оказалась даже ниже поляризуемости основного состояния (20 \AA^3). Таким образом, было показано, что энергия перехода в состояние 2^1A_g должна даже расти с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя, что объясняет наблюдаемую в эксперименте картину и перестановку состояний 2^1A_g и 1^1B_u в большинстве растворителей по отношению к газовой фазе.

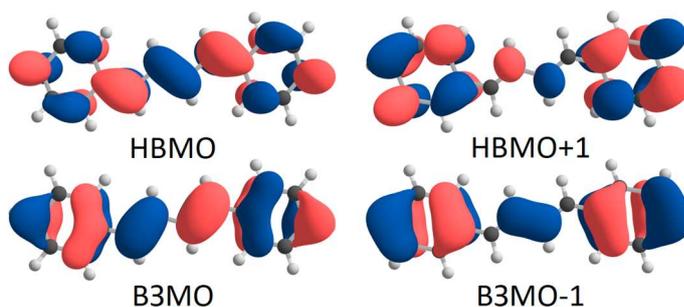


Рис. 14. Ключевые граничные орбитали ttDPB.

При увеличении числа *цис*-фрагментов в DPB, то есть переходе от ttDPB к ctDPB и далее к ccDPB, наблюдается последовательное увеличение энергии вертикального возбуждения в состояние, аналогичное по строению состоянию 1^1B_u ttDPB (Табл. 4), которое согласуется с гипсохромными сдвигами в стационарных спектрах поглощения соответствующих изомеров.

В ctDPB и ccDPB при геометрии S_0 то состояние, которое соответствует состоянию 1^1B_u ttDPB, также располагается ниже, чем состояние, соответствующее 2^1A_g , а энергетический зазор между ними почти вдвое больше и составляет в обоих случаях 0.46 эВ (Табл. 4). В ccDPB данное состояние преимущественно порождается одноэлектронным возбуждением ВЗМО→HВМО с весом 68%, а в состоянии, аналогичном 2^1A_g , несколько сокращается вклад двухэлектронной конфигурации по сравнению с ttDPB: вес двухэлектронного возбуждения $(ВЗМО)^2 \rightarrow (HВМО)^2$ составляет 19%, а вклад одноэлектронных возбуждений ВЗМО-1→HВМО и ВЗМО→HВМО+1 сохраняется равным 15% для каждого. В ctDPB состояние, аналогичное 1^1B_u , оказывается менее чистым, чем в остальных изомерах, и вклад конфигурации ВЗМО→HВМО составляет около 45%. Основные вклады в состояние, аналогичное 2^1A_g , составляют 26% двухэлектронного возбуждения $(ВЗМО)^2 \rightarrow (HВМО)^2$ и два одноэлектронных возбуждения: ВЗМО-1→HВМО и ВЗМО→HВМО+1, примерно по 15% каждого.

При оптимизации методом ХМCQDPT2 в ctDPB и ccDPB не было обнаружено самостоятельных минимумов для состояния, аналогичного 1^1B_u ttDPB, на той или иной ППЭ. Состояние же, аналогичное 2^1A_g , в обоих изомерах имеет стационарную точку на поверхности S_1 . В этих точках состояние S_2 со строением, аналогичным 1^1B_u , располагается в ctDPB выше на 0.24 эВ, а в ccDPB – на 0.45 эВ.

Для всех изомеров DPB с помощью нестационарного метода функционала плотности в варианте TD-PBE0 были рассмотрены энергии возбуждения и барьеры фотоизомеризации. Данный подход формально применим к состоянию, аналогичному 1^1B_u ttDPB, но

неприменим к состоянию 2^1A_g , характеризующемуся довольно значительным вкладом двухэлектронного возбуждения $(B3MO)^2 \rightarrow (NBMO)^2$. В Табл. 5 представлены полученные энергии вертикального возбуждения, $S_0 \rightarrow S_1$ (E_{exc}), энергии испускания $S_1 \rightarrow S_0$ (E_{em}), энергии 0-0 перехода (E_{0-0}) и относительные энергии изомеров (E_{rel}) в стационарных точках. Наблюдаемые изомерные тенденции хорошо согласуются с данными стационарной спектроскопии. Кроме того, энергии вертикальных переходов демонстрируют хорошее согласие с данными XMCQDPT2, представленными в Табл. 4, что свидетельствует о неплохой применимости метода TDDFT к данному случаю. Имеет место небольшое и достаточно равномерное занижение энергий возбуждения в пределах менее 0.2 эВ, воспроизводящее тенденцию к смещению энергии возбуждения в синюю область при переходе от *транс*- к *цис*-конфигурациям.

Табл. 5. Энергии вертикального возбуждения (E_{exc}), вертикального испускания (E_{em}), 0-0 перехода (E_{0-0}) и относительные энергии (E_{rel}) в состоянии S_1 для различных изомеров DPB, полученные с помощью TD-PBE0/Def2-TZVPP.

Изомер	E_{abs} , эВ	E_{em} , эВ	E_{0-0} , эВ	$E_{rel}(S_1)$, кДж/моль
ttDPB	3.60	3.13	3.35	0.0
ctDPB	3.72	3.01	3.32	10.9
ccDPB	3.88 (C ₂)	2.79 (C _i)	3.42 (C ₂) / 3.31 (C _i)	27.3 (C _i)

Затем были рассчитаны величины энергетических барьеров изомеризации в возбужденном состоянии (Табл. 6). Как оказалось, две возможные торсионные координаты, соответствующие поворотам вокруг каждой из двойных связей, не взаимодействуют друг с другом, то есть поворот вокруг одной из связей не влечет поворот вокруг второй. Полученные переходные состояния оказались неполярными, тогда как вслед за их преодолением происходит спонтанная поляризация возбужденного состояния с образованием конфигурации P. Расчетные величины энергетических барьеров (E_a) и их экспериментальные оценки (E_a^{exp}) (Табл. 6) показывают хорошее согласие.

Табл. 6. Величины барьеров изомеризации на поверхности S_1 , полученные TD-PBE0 (E_a) и из экспериментальных данных (E_a^{exp}), и торсионные углы в равновесном и переходном состояниях.

Путь фотоизомеризации	E_a , кДж/моль	E_a^{exp} , кДж/моль	Равновесный торсионный угол, град.	Торсионный угол в переходном состоянии, град.
ttDPB → ctDPB	26.4	22.0	180.0	121.2
ctDPB → ccDPB	26.3	-	177.1	121.8
ctDPB → ttDPB	13.5	13.3	17.6	62.2
ccDPB → ctDPB	4.4	8.7	<6	59.8

Степень непланарности в переходном состоянии практически одинакова во всех случаях. Величина *транс/цис*-барьера практически одинакова в ttDPB и ctDPB, но барьер на пути из *цис*- в *транс*- в ctDPB значительно ниже, поэтому в спектрах поглощения с фемтосекундной разверткой образование ccDPB из ctDPB не удастся зафиксировать. В целом, можно отметить, что метод TDDFT обеспечивает адекватные результаты при рассмотрении неполярных областей потенциальных поверхностей возбужденных состояний, связанных с торсионным движением.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При фотовозбуждении бифенила и его фторпроизводных происходит переход в состояние S_3 с последующей сверхбыстрой релаксацией в состояние S_1 через систему конических пересечений. При этом расстояния между возбужденными состояниями существенно зависят от мотива фторирования, а состояние S_1 в глубоко фторированных бифенилах подвержено спонтанной поляризации и иным геометрическим искажениям.
2. Фотохимическая эволюция низкофторированных 1,2-ди(3-фурил)этиленов заключается в безбарьерной *транс/цис*-фотоизомеризации, начинающейся в состоянии S_1 , через образование цвиттер-ионной перпендикулярной конфигурации. Напротив, в глубокофторированных 1,2-ди(3-фурил)этиленах возникает альтернативная релаксационная координата, связанная с выходом из плоскости атома фтора в фурильном цикле и подавляющая процессы *транс/цис*-изомеризации.
3. В изомерах 1,4-дифенил-1,3-бутадиена фотоизомеризация в *цис-транс* направлении облегчена по сравнению с изомеризацией в *транс-цис* направлении. При этом имеет место перестановка нижних синглетных возбужденных состояний в зависимости от полярности растворителя вследствие аномально низкой поляризуемости состояния 2^1A_g , содержащего существенный вклад двукратного возбуждения.
4. Широко используемый нестационарный метод функционала плотности (TDDFT) чаще всего неспособен согласованно предсказывать энергии возбуждения даже для неполярных состояний биарильных систем, причем относительные энергии возбуждения существенно зависят от выбранной аппроксимации обменно-корреляционной энергии вследствие различной зависимости от степени перераспределения заряда. В то же время, метод TDDFT способен давать удовлетворительные оценки для поверхностей потенциальной энергии отдельных неполярных возбужденных состояний.

Список цитируемой литературы

1. McLaughlin T. G., Clark L. B. The electronic spectrum of biphenyl // Chem. Phys. – 1978. – V. 31. – P. 11–18.
2. Murakami J., Ito M., Kaya K. Electronic absorption spectra of biphenyl as studied by multiphoton ionization–supersonic beam technique // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 74. – P. 6505–6506.
3. Dick B., Hohlneicher G. Two-photon spectroscopy of the biphenyl chromophore. The electronic excited states of biphenyl and fluorene below 50000 cm⁻¹ // Chem. Phys. – 1985. – V. 94. – P. 131–145.
4. Hochstrasser R. M., Sung H. N. Electronic and vibrational states of biphenyl crystals using two-photon excitation spectroscopy // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 66. – P. 3265–3275.
5. Quick M., Berndt F., Dobryakov A. L., Ioffe I. N., Granovsky A. A., Knie C., Mahrwald R., Lenoir D., Ernsting N. P., Kovalenko S. A. Photoisomerization dynamics of stiff-stilbene in solution // J. Phys. Chem. B. – 2014. – V. 118. – P. 1389–1402.
6. Hüter O., Sala M., Neumann H., Zhang S., Studzinski H., Egorova D., Temps F. Long-lived coherence in pentafluorobenzene as a probe of $\pi\pi^*$ – $\pi\sigma^*$ vibronic coupling // J. Chem. Phys. – 2016. – V. 145. – P. 014302.
7. Dahl K., Biswas R., Maroncelli M. The photophysics and dynamics of diphenylbutadiene in alkane and perfluoroalkane solvents // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – P. 7838–7853.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Sudarkova S. M., Ioffe I. N. E/Z photoisomerization pathway in pristine and fluorinated di(3-furyl)ethenes // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2022. – V. 24. – P. 23749–23757; **IF: 3.945 (Web of Science 2021)**
2. Sudarkova S. M., Khinevich V. E., Ioffe I. N., Quick M., Kovalenko S. A. Substitution pattern dependent behavior of the singlet excited states in symmetrically fluorinated biphenyls // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – V. 23. – P. 22067–22077; **IF: 3.945 (Web of Science 2021)**
3. Krohn O. A., Quick M., Sudarkova S. M., Ioffe I. N., Richter C., Kovalenko S. A. Photoisomerization dynamics of trans–trans, cis–trans, and cis–cis diphenylbutadiene from broadband transient absorption spectroscopy and calculations // J. Chem. Phys. – 2020. – V. 152. – P. 224305; **IF: 4.304 (Web of Science 2021)**