

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**СУДАРЬКОВА СВЕТЛАНА МИХАЙЛОВНА**

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

1.4.4 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., доцент Иоффе И. Н.

Москва – 2022

## Оглавление

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                               | 4  |
| 1. Обзор литературы .....                                                                                    | 11 |
| 1.1. Возбужденные состояния бифенилов .....                                                                  | 11 |
| 1.1.1. Спектроскопия бифенилов .....                                                                         | 11 |
| 1.1.2. Расчетные исследования бифенила .....                                                                 | 18 |
| 1.2. Возбужденные состояния стильбенов .....                                                                 | 20 |
| 1.2.1. Спектроскопия стильбенов .....                                                                        | 21 |
| 1.3. Возбужденные состояния 1,4-дифенил-1,3-бутадиена .....                                                  | 28 |
| 1.3.1. Спектроскопия 1,4-дифенил-1,3-бутадиена .....                                                         | 29 |
| 1.4. Квантово-химические методы описания основного и возбужденных состояний .....                            | 35 |
| 1.4.1. Метод функционала плотности .....                                                                     | 35 |
| 1.4.2. Нестационарный метод функционала плотности .....                                                      | 41 |
| 1.4.3. Многоконфигурационная квазивыврожденная теория возмущений<br>ХМСQDPT2 .....                           | 46 |
| 2. Экспериментальная часть .....                                                                             | 48 |
| 3. Расчетная часть .....                                                                                     | 50 |
| 4. Обсуждение результатов .....                                                                              | 52 |
| 4.1. Фотохимия бифенила и его фторпроизводных .....                                                          | 52 |
| 4.1.1. Экспериментальная часть – спектроскопия бифенила и его<br>фторпроизводных .....                       | 52 |
| 4.1.2. Влияние фторирования на граничные орбитали бифенила .....                                             | 58 |
| 4.1.3. Влияние фторирования на вертикальные возбуждения бифенила .....                                       | 61 |
| 4.1.4. Эволюция нижних синглетных возбужденных состояний бифенила и его<br>фторпроизводных .....             | 67 |
| 4.1.5. Применимость метода TDDFT к описанию вертикальных возбуждений<br>бифенила и его фторпроизводных ..... | 73 |
| 4.2. Фотохимическая <i>E/Z</i> -изомеризация 1,2-ди(3-фурил)этилена и его<br>фторпроизводных .....           | 76 |
| 4.2.1. Влияние фторирования на граничные орбитали 1,2-ди(3-фурил)этилена .....                               | 76 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.2. Влияние фторирования на вертикальные возбуждения 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных .....                                         | 78  |
| 4.2.3. Механизм фотоизомеризации 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных .....                                                                | 81  |
| 4.2.4. Применимость метода TDDFT к описанию вертикальных возбуждений и <i>E/Z</i> -изомеризации 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных ..... | 89  |
| 4.3. Фотохимическая изомеризация 1,4-дифенил-1,3-бутадиена .....                                                                                   | 93  |
| 4.3.1. Экспериментальная часть – спектроскопия 1,4-дифенил-1,3-бутадиена ...                                                                       | 93  |
| 4.3.2. Расчетные исследования фотохимии 1,4-дифенил-1,3-бутадиена .....                                                                            | 100 |
| 5. Заключение .....                                                                                                                                | 109 |
| 6. Список литературы .....                                                                                                                         | 113 |
| Список сокращений и условных обозначений .....                                                                                                     | 126 |
| Благодарности .....                                                                                                                                | 127 |

## Введение

### Актуальность исследования и степень его разработанности

Биарильные соединения являются объектом многочисленных фотохимических исследований, поскольку представляют собой базовые системы, в которых реализуются различные типы фотохимических 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 фотоиндуцированных процессов, 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  $\alpha,\omega$ -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  $\alpha,\omega$ -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 была характеристика нижних возбужденных состояний и связанных с ними фотохимических процессов в ряде базовых биарильных систем, выяснение влияния фторирования на фотохимическое поведение этих систем, а также рассмотрение качественных и количественных аспектов применимости нестационарного метода функционала плотности к биарильным системам.

**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 истолкование 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»:

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. (Импакт фактор WoS 3.945).
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. (Импакт фактор WoS 3.945).

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. (Импакт фактор WoS 4.304).

### **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 обсуждение 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.

# **1. Обзор литературы**

## **1.1. Возбужденные состояния бифенилов**

Широкое экспериментальное и теоретическое изучение возбужденных состояний бифенила и его производных началось в 1970х годах. Одновременно несколько научных групп занимались спектроскопией бифенила в различных фазах и состояниях и выяснением особенностей протекающих фотохимических процессов. В течение 1970х-1980х годов был опубликован целый ряд работ, посвященных фотохимии бифенилов, а впоследствии появились и теоретические работы, использовавшие высокоуровневые методы квантовой химии. Однако интерес к исследованию структуры и взаимного расположения возбужденных состояний бифенила, а также к раскрытию природы протекающих в нем фотохимических процессов, не угасает до сих пор.

### **1.1.1. Спектроскопия бифенилов**

Спектр поглощения бифенила в газовой фазе, т.е. свободный от сольватационных эффектов, был получен в работе [1]. Первая интенсивная полоса поглощения отмечается около  $42000\text{ см}^{-1}$  и характеризуется значением силы осциллятора 0.36. Однако данная полоса также имеет плечо в районе  $37000\text{ см}^{-1}$  шириной около  $8700\text{ см}^{-1}$ , которое, как предположили авторы, относится к малоинтенсивному переходу в более низколежащее синглетное возбужденное состояние, характеризующемуся силой осциллятора около 0.02.

В сравнении с исходным бифенилом, в спектрах поглощения ряда фторированных бифенилов, а именно 4,4'-дифторбифенила, 3,3'-дифторбифенила, 2,2'-дифторбифенила и перфторбифенила, наблюдается монотонный сдвиг полос поглощения в синюю область, величина которого увеличивается в указанном ряду. При этом происходит нарастание интенсивности полосы поглощения в низколежащее возбужденное состояние, и она постепенно становится разрешенной от следующей за ней интенсивной полосы, причем в перфторированном бифениле уже наблюдается отдельный пик.

В работах [2, 3] были получены двухфотонные спектры возбуждения флуоресценции в растворе  $\text{CCl}_4$ . Были выявлены две малоинтенсивные полосы поглощения с неразрешенными пиками  $33000\text{--}36000$  и  $36000\text{--}39000\text{ см}^{-1}$ , первую из которых авторы [2] отнесли к состоянию  $V_{3g}$  (в предположении планарной геометрии

бифенила симметрии  $D_{2h}$ ). Кроме того, было показано наличие высокоинтенсивной полосы поглощения с краем при  $43500\text{ см}^{-1}$ . Диапазон изменения длин волн не позволил зарегистрировать пик поглощения для этой полосы, но исходя из увеличения коэффициента поляризации эта полоса была отнесена авторами к возбуждению в состояние  $A_g$ .

В более поздней работе [4] с помощью аналогичного метода была представлена более структурированная форма полос поглощения для бифенила в растворе  $C_2H_5OH$ . В спектрах присутствует локальный максимум поглощения при  $35600\text{ см}^{-1}$  с примыкающим к нему плечом, начинающимся около  $33000\text{ см}^{-1}$ , а также интенсивный пик поглощения при  $38000\text{ см}^{-1}$ . На основании сопоставления с однофотонными спектрами поглощения, теоретического рассмотрения, а также особенностей анизотропии двухфотонного поглощения был сделан вывод, что плечо около  $33000\text{ см}^{-1}$  соответствует возбуждению в состояние симметрии  $B_2$  (в предположении симметрии молекулы  $D_2$ ), а высокоинтенсивная полоса поглощения – возбуждению в состояние симметрии  $A$ , что согласуется с выводами предыдущих исследований. Промежуточный пик авторы связывают с вибронным взаимодействием между упомянутым состоянием симметрии  $A$  с одним из нижележащих состояний.

0-0 переходы бифенила и пердеитерированного бифенила- $d_{10}$ , исследовались методом резонансно усиленной многофотонной ионизации в работах [5-7], где были получены спектры поглощения с разрешенной колебательной структурой для охлажденных в сверхзвуковых потоках молекул. Согласно результатам, полученным в работе [6], частота 0-0 перехода в бифениле составляет  $35258\text{ см}^{-1}$ , а в дейтерированном бифениле –  $35470\text{ см}^{-1}$ . Однако в работе [7] была получена иная наименьшая частота перехода для дейтерированного бифенила, которая составила  $36075\text{ см}^{-1}$ . На основании рассмотрения франк-кондоновских факторов авторы отнесли эту частоту не к 0-0 переходу, а к переходу с возбуждением высоких обертонов торсионного колебания,  $\nu=13$ .

Кроме того, в спектрах двухфотонной ионизации рассматриваемых бифенилов были обнаружены по две длительные колебательные прогрессии с примерно постоянным шагом, составляющим, согласно [5, 7],  $67\text{ см}^{-1}$  для обычного бифенила и  $61\text{ см}^{-1}$  для пердеитерированного. Согласно аналогичным данным работы [6], шаг прогрессии не вполне постоянен, но стабилизируется около  $65\text{ см}^{-1}$  для обычного бифенила и  $61\text{ см}^{-1}$  для

пердейтерированного. Отношение этих частот хорошо соответствует ожидаемому соотношению приведенных моментов инерции, определяющих частоту торсионных колебаний.

Само наличие таких колебательных прогрессий свидетельствует о существенном различии величин равновесного торсионного угла в основном и возбужденном состояниях. При этом предполагали планарность возбужденного состояния при неплоском основном. Относительно интерпретации причины возникновения двух различных колебательных прогрессий авторы расходятся во мнениях. В работе [5] была предложена гипотеза о поглощении в два различных возбужденных состояния, основанная на особенностях спектров четырехфотонной ионизации, которые соответствуют двухфотонному поглощению. Так, в спектрах произошло обращение относительных интенсивностей переходов для двух прогрессий, соответствующих своим возбужденным состояниям, что могло быть результатом изменения интенсивностей переходов при переходе от однофотонного поглощения к двухфотонному. Интересно, что в своей более поздней работе [7] авторы отказались от этой интерпретации. Авторы работы [6] предложили другое объяснение, согласно которому одна из прогрессий соответствует однократному возбуждению торсионного колебания в основном состоянии с частотой примерно  $50\text{ см}^{-1}$ , которое, однако, не вполне согласуется с данными спектра флуоресценции паров бифенила, полученными в [5]. В этом спектре при возбуждении одной из интенсивных линий поглощения были получены две полосы, отстоящие на  $58\text{ см}^{-1}$ , а не  $50\text{ см}^{-1}$ , как предлагалось в [6]. Однако стоит отметить, что этот спектр обладал не вполне хорошим разрешением и интенсивностью.

Для 4,4'-дифторбифенила и 4,4'-дихлорбифенила в работе [7] были получены качественно схожие с незамещенным бифенилом результаты с частотами 0-0 перехода  $34525\text{ см}^{-1}$  и  $35945\text{ см}^{-1}$  соответственно и колебательными прогрессиями с шагом 70 и  $62\text{ см}^{-1}$  (причем в 4,4'-дихлорбифениле наблюдалась лишь одна прогрессия). Рост частоты торсионного колебания вопреки увеличению его приведенного момента инерции свидетельствует, по всей видимости, об увеличении порядка центральной C-C связи в галогенированных бифенилах.

Существует довольно объемный корпус работ, посвященных изучению спектров поглощения и флуоресценции бифенила в кристаллической фазе, а также молекул

бифенила, помещенных в аргоновую или гелиевую матрицу, и рассматриваемых при температуре жидкого азота или гелия.

Стоит сразу отметить, что молекулы бифенила в кристаллической фазе имеют планарную геометрию и, соответственно, находятся в более высокоэнергетической конформации [8, 9], нежели в газовой фазе. Несмотря на это, в работе [10] было обнаружено изменение спектров флуоресценции кристаллов бифенила при переходе от 100 К к 4 К, что было интерпретировано как фазовый переход с образованием неплоских молекул. Растущая интенсивность полосы поглощения при 302.5 нм при охлаждении до гелиевых температур была приписана 0-0 переходу между основным состоянием симметрии  $A_1$  и возбужденным состоянием симметрии  $B_3$  неплоской молекулы, однако прямого подтверждения этой гипотезы – распределения двугранного угла молекул бифенила при понижении температуры – в эксперименте получено не было.

В ранней работе [11] был получен спектр флуоресценции кристалла бифенила при 14 К, на основании которого был сделан вывод, что 0-0 переход соответствует полосе  $32480\text{ см}^{-1}$ . При этом еще одна полоса при  $33340\text{ см}^{-1}$  осталась без истолкования. Энергия наинизшей полосы поглощения составила  $33714\text{ см}^{-1}$ , авторы отнесли ее к разрешенному переходу в возбужденное состояние симметрии  $B_{2u}$ .

В упоминавшейся выше работе [4] первая полоса в спектре поглощения кристалла бифенила была обнаружена около  $33739\text{ см}^{-1}$ , а в спектре флуоресценции –  $33370\text{ см}^{-1}$ , однако полученные спектры не отличались хорошим разрешением. Тем не менее, стоит отметить близость полученных значений с результатами более ранней работы [11].

Более детальная картина была получена в работе [12] для кристаллов бифенила и полностью дейтерированного бифенила при 4.2 К. Энергия 0-0 перехода в спектре поглощения кристалла обычного бифенила составила  $33128\text{ см}^{-1}$ , а для полностью дейтерированного –  $33270\text{ см}^{-1}$ . При этом оказалось, что 0-0 переход в кристалле обычного бифенила обладает меньшей интенсивностью в сравнении гораздо более интенсивными линиями, зарегистрированными при  $33717\text{ см}^{-1}$  и  $33875\text{ см}^{-1}$ . В то же время в спектре флуоресценции наиболее высокочастотные переходы были получены при более низких энергиях,  $32488\text{ см}^{-1}$  и  $32506\text{ см}^{-1}$ , что соответствует возбуждению колебательной моды в основном состоянии. Интересно отметить, что частота этого колебания, которая была оценена равной  $640\text{ см}^{-1}$  исходя из сравнения с 0-0 переходом в спектре поглощения,

по величине близка к частоте, порождающей колебательные прогрессии в работе [13], где рассматривался спектр флуоресценции бифенила в гептановой матрице при 44 К. Несмотря на это, в спектре флуоресценции в гептановой матрице все же была обнаружена линия, по значению энергии близкая к 0-0 переходу в спектре поглощения.

На основании анализа данных полученных спектров, а именно анизотропии поглощения в кристаллах, интенсивностей линий в спектрах, а также вследствие рассмотрения возбужденных состояний бифенила как порождаемых возбужденными состояниями двух взаимодействующих бензольных колец, в работе [12] был сделан вывод, что нижнее синглетное возбужденное состояние бифенила относится к представлению  $V_{3g}$  (в предположении о планарной конфигурации молекулы, обладающей симметрией  $D_{2h}$ ), и малоинтенсивный 0-0 переход в это состояние доступен лишь по магнитному дипольному механизму. Возбуждение колебания симметрии  $b_{2u}$ , которое в основном состоянии характеризуется частотой  $626\text{ см}^{-1}$  (или  $636\text{ см}^{-1}$  в [13]), порождает возможность перехода по электрическому дипольному механизму в соответствии с эффектом Герцберга-Теллера. В связи с этим авторы предположили, что полоса, возникающая при  $33717\text{ см}^{-1}$ , порождается именно этим колебанием, имеющим более низкую частоту в возбужденном состоянии, а линия при  $33875\text{ см}^{-1}$  обуславливается возбуждением в лежащее на  $747\text{ см}^{-1}$  выше состояние, относящее к представлению  $V_{3g}$ .

Симметрия  $V_{3g}$  нижнего синглетного возбужденного состояния, а также положение 0-0 перехода в работе [12] подтверждаются публикацией [14], где тоже были зарегистрированы спектры флуоресценции кристаллического бифенила (при температуре 6 К).

Значения энергий 0-0 перехода для кристаллов бифенила были подтверждены в более поздних работах [15, 16] посредством двухфотонного спектра возбуждения флуоресценции, и составили  $33128$  и  $32270\text{ см}^{-1}$  для обычного и пердеутерированного бифенила соответственно. Основное состояние молекулы бифенила в кристаллической фазе обладает симметрией  $A_g$ , поэтому двухфотонный переход между основным состоянием и состоянием симметрии  $V_{3g}$  является разрешенным по симметрии, что позволило авторам получить весьма интенсивные полосы и определить частоты некоторых колебаний, обладающих инверсионной симметрией, для возбужденного состояния.

В уже упомянутой работе [13] были получены спектры флуоресценции и фосфоресценции с частичным колебательным разрешением для молекул бифенила в гептановой матрице при температуре 77 К. Авторы отнесли частоты 33373 и 33491  $\text{см}^{-1}$  в спектре флуоресценции к 0-0 переходам в обычном бифениле и в пердеитерированном бифениле соответственно, что значительно меньше величин, полученных в работах [5-7] с помощью метода резонансно-усиленной многофотонной ионизации (35258 и 35470  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Частоты колебаний, которым соответствуют наиболее длинные колебательные прогрессии, были получены равными 636 и 595  $\text{см}^{-1}$  для обычного и дейтерированного бифенила соответственно. Авторы интерпретировали эти частоты как частоты торсионного колебания в основном состоянии, однако вполне очевидно, что торсионные колебания имеют частоты примерно на порядок ниже, что и было продемонстрировано в работах [5-7]. Скорее всего, частоты торсионного колебания просто не были разрешены. Впоследствии авторы [17] и [18] в результате дискуссии предложили иное объяснение природы полученных частот. Так, было предположено, что они являются частотами симметрии  $b_{2u}$ , порожденными колебательными модами бензола симметрии  $e_{2g}$ . Появление длинных колебательных прогрессий, порожденных этими частотами, может быть объяснено с точки зрения вибронной связи между самым низким синглетным возбужденным состоянием симметрии  $B_{3g}$  с более высоколежащим возбужденным состоянием симметрии  $B_{1u}$ .

0-0 переход в спектрах фосфоресценции бифенила в работе [13] был обнаружен в области около 23000  $\text{см}^{-1}$ , что говорит о значительной энергетической разнице между синглетным и триплетным возбужденными состояниями. Идентичная частота была получена в более ранней работе [19] при исследовании бифенила в матрицах циклогексана и  $\text{CCl}_4$  при температуре 90 К. На основании того, что наиболее интенсивные переходы в колебательных прогрессиях в спектрах фосфоресценции соответствовали четным обертонам, а в спектрах флуоресценции – нечетным, то есть имело место правило альтернативного отбора, авторы предположили плоскую конфигурацию бифенила в возбужденных состояниях. Их выводы основывались на представлении о том, что торсионное колебание относится к нечетному неприводимому представлению  $A_{1u}$  группы  $D_{2h}$ , синглетное возбужденное состояние  $S_1$  относится к четному неприводимому представлению  $B_{3g}$ , а триплетное – к  $B_{2u}$ .

В работе [20] были получены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции бифенила в аргоновой и неоновой матрицах при 4.2 К. Авторы пришли к заключению, что в неоновой матрице молекула бифенила не является планарной, в то время как в аргоновой матрице сосуществуют обе конфигурации: плоская и неплоская. Этот вывод был сделан на основании наблюдения уширенных полос, интерпретированных как неразрешенные переходы между колебательными уровнями двух электронных состояний, смещенных по низкочастотной торсионной координате, то есть неплоского основного и плоского возбужденного состояния. В иных случаях наблюдалась отчетливая колебательная структура, относящаяся к переходам между двумя электронными состояниями плоской геометрии. На основании близости полученных величин с результатами более ранних статей, рассмотренных выше, авторы пришли к выводу, что для плоской геометрии более высокое по энергии синглетное возбужденное состояние симметрии  $B_{2u}$  отстоит от нижнего синглетного возбужденного состояния  $B_{3g}$  на  $571\text{ см}^{-1}$ .

Стоит обратить пристальное внимание на более позднее исследование возбужденных состояний бифенила [21] при помощи метода фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением. Возбуждение молекул бифенила проводилось при длине волны 260 нм, а диапазон широкополосного зондирующего импульса составил 350–1000 нм. Ранний спектр возбужденного состояния бифенила в циклогексане, зарегистрированный через примерно 100 фс после изначального возбуждающего импульса, содержал одну полосу с максимумом поглощения около 460 нм. Через примерно 20 пс эта полоса затухала с образованием двух новых полос, первая из которых имела схожую интенсивность и пик около 410 нм, а вторая обладала высокой интенсивностью с пиком поглощения при 670 нм. Полученные данные свидетельствовали о наличии первичного сверхбыстрого процесса. Однако авторы [21] предположили, что возбуждение бифенила заселяет низшее синглетное возбужденное состояние, а ранняя динамика изменения спектров является следствием релаксации по торсионной координате в сторону планарной геометрии. В работе также были зарегистрированы спектры в других растворителях, т.е. тетрагидрофуране и циклогексане, и изменение растворителя не привело к изменению положения и интенсивностей наблюдаемых в спектрах полос.

Сравнение с данными стационарной спектроскопии поглощения в  $C_2H_5OH$ , полученными в [4], позволяет предположить, что первичное возбуждение при длине волны 260 нм приводит к образованию некоего высоколежащего синглетного возбужденного состояния, а сверхбыстрый процесс является собой релаксацию в состояние  $S_1$ , которому соответствует более поздний спектр. В работе [22] на основании кинетики сигнала флуоресценции в *n*-гексане и  $CCl_4$  было предложено аналогичное объяснение эволюции возбужденных состояний бифенила. Однако авторы получили существенно более высокую оценку времени сверхбыстрой релаксации в состояние  $S_1$  – порядка 0.8 пс в *n*-гексане.

### 1.1.2. Расчетные исследования бифенила

Значительная часть теоретических исследований бифенила приходится на ранний период, и их количественные предсказания стоит признать устаревшими. Поэтому обзор будет посвящен более современным работам.

Отдельный интерес был сосредоточен на предсказании величины торсионного угла в основном состоянии. Так, метод Хартри-Фока с различными базисными наборами предсказывает величину торсионного угла в диапазоне  $46-48^\circ$  [23-26], метод функционала плотности с использованием различных функционалов и двух- и трехэкспонентных базисов дает оценку от  $38$  до  $42^\circ$  [24-27], а метод MP2 предсказывает, в зависимости от базиса, величины от  $40$  до  $50^\circ$  [24-26, 28]. В работе [29] применялись более высокоуровневые методы, а именно метод теории возмущений четвертого порядка (MP4) и метод связанных кластеров в варианте CCSD(T), с двух- и трехэкспонентными базисами, а также экстраполяцией к полному базисному набору. С учетом экстраполяции оценки торсионного угла составили  $42.1$  и  $42.6$  градусов соответственно. Стоит отметить, что газовая электронография предсказывает величину торсионного угла  $44.4 \pm 1.2^\circ$  [30], однако на полученные данные могут оказывать влияние высокоамплитудные торсионные колебания.

Хронологически первой значимой работой, посвященной исследованию возбужденных состояний бифенила, является работа [31], в которой использовался метод многоконфигурационной теории возмущений второго порядка с полным активным пространством (CASPT2) и валентно-расщепленный базисный набор на основе натуральных атомных орбиталей. В активное пространство были включены все 12  $\pi$ -

орбиталей бифенила, а для оценки энергии ридберговских состояний в активное пространство добавлялась одна 3s-орбиталь атома углерода. В работе была использована плоская геометрия бифенила симметрии  $D_{2h}$ , и авторы аргументировали свой выбор низким барьером вращения вокруг центральной С-С связи, а также отсутствием иных взаимодействий возбужденных состояний в непланарной конформации.

Согласно оценкам CASPT2 и принятому приближению планарности геометрии, три нижних синглетных возбужденных состояния располагаются при 4.04, 4.35 и 4.63 эВ и характеризуются симметрией  $V_{3g}$ ,  $V_{2u}$  и  $V_{1u}$  соответственно. Для состояния  $V_{1u}$ , в которое наблюдается наиболее интенсивный переход, была также найдена энергия возбуждения из непланарной геометрии, равная 5.09 эВ, а сила осциллятора составила 0.58. Непланарная геометрия была получена оптимизацией многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с тем же базисным набором. Стоит отметить, что вертикальная энергия перехода в непланарной геометрии довольно близка к экспериментальным данным, а энергии возбуждений в состоянии  $V_{3g}$ ,  $V_{2u}$  близки к экспериментальным величинам в кристалле, однако энергетическая разница между ними значительно превышает экспериментальные оценки.

В более современной работе рассматривалась непланарная конфигурация бифенила в основном состоянии [32]. Возбужденные состояния рассматривались с помощью нестационарным методом функционала плотности (TDDFT), методом конфигурационного взаимодействия приведённых по симметрии кластеров (SAC-CI), а также методом CASPT2. В качестве базисного набора был выбран двухэкспонентный набор D95 с добавлением диффузных функций на атомы углерода. Равновесная геометрия основного состояния была получена оптимизацией методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE0, а также методом SAC-CI; геометрии возбужденных состояний – оптимизацией методами TDDFT (TD-PBE0) и SAC-CI.

Согласно методу CASPT2, в непланарной геометрии симметрии  $D_2$  два нижних возбужденных синглетных состояния  $^1B_2$  и  $^1B_3$  представляют собой квазивырожденную пару с энергией 4.77 эВ, а состояние  $^1B_1$ , в которое наблюдается интенсивный переход, располагается при 5.64 эВ. Энергии вертикальных возбуждений на уровне SAC-CI/TZVP оказалась почти идентичными методу CASPT2: 4.84 эВ для квазивырожденной пары

( $^1B_2 + ^1B_3$ ) и 5.64 для состояния  $^1B_1$ . Сравнивая полученные оценки с экспериментальными данными, стоит признать некоторое завышение энергий перехода во все три состояния, а также завышение энергетического зазора между состояниями. Однако полученные оценки представляются хотя бы качественно верными, в отличие от результатов метода TDDFT с функционалами PBE0 и wB97X, существенно занижающего энергию состояния  $^1B_1$  вплоть до достижения квазивыврождения с парой  $^1B_2$  и  $^1B_3$ , так что все три состояния лежат в пределах 0.1 эВ. Авторы [32] объясняют причину некорректного предсказания неспособностью метода TDDFT правильно описать состояние  $^1B_1$ , которое характеризуется большим вкладом динамической электронной корреляции и внутримолекулярным переносом заряда, хотя симметричным и не сопровождающимся возникновением дипольного момента.

Оптимизация возбужденных состояний предсказала планарность геометрии в состояниях  $^1B_1$  и  $^1B_3$ , и непланарность в состоянии  $^1B_2$ , несмотря на квазивыврождение состояний  $^1B_3$  и  $^1B_2$ , благодаря которому можно предположить близость их свойств. Энергии 0-0 перехода для состояний  $^1B_3$ ,  $^1B_2$  и  $^1B_1$ , согласно SAC-CI, составили 4.63, 4.81 и 5.08 эВ соответственно, и здесь также можно констатировать завышение полученных значений по сравнению с экспериментальными данными. Метод TDDFT и в случае 0-0 перехода представил качественно неверную картину, расположив возбужденные состояния в неверном порядке: так, состояние  $^1B_1$  оказалось ниже двух других.

## 1.2. Возбужденные состояния стильбенов

Стильбен являет собой модельную фотохимическую систему, которая активно исследуется на протяжении уже почти пятидесяти лет. *Транс/цис*-фотоизомеризация стильбена представляет собой фундаментальный пример широкого класса фотохимических процессов. Несмотря на значительный интерес исследователей на протяжении большого промежутка времени и кажущуюся простоту структуры, отдельные аспекты фотохимического поведения стильбена получили надежное подтверждение лишь сравнительно недавно. Относясь к классу диарилэтиленов, стильбен демонстрирует общие для диарилэтиленов тенденции фотохимического поведения, поэтому в настоящем разделе будут рассмотрены особенности фотохимии и структуры возбужденных состояний стильбена как наиболее изученного представителя класса как с точки зрения спектроскопических, так и теоретических, исследований. К настоящему

времени насчитывается более 80 экспериментальных, и более 50 теоретических работ, посвященных фотохимии лишь самого стилибена, поэтому в настоящем разделе будут рассмотрены только наиболее существенные и необходимые для дальнейшего изложения результаты.

### 1.2.1. Спектроскопия стилибенов

Перед рассмотрением спектроскопии стилибенов стоит обратить внимание на экспериментальные данные геометрии в основном состоянии. Общепринято, что в *транс*-изомере значение центрального торсионного угла составляет 180 градусов, однако существует иной источник непланарности, а именно повороты фенильных колец вокруг одинарных связей, соединяющих фенильные и этиленовые фрагменты. Раннее исследование с использованием рентгеноструктурного анализа [33] предсказывает почти планарную геометрию с поворотом фенильного кольца менее 7 градусов. Неplanарную геометрию предсказывают метод газовой электронографии при повышенных температурах (30° торсионного угла) [34], данные ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии в газовой фазе (оценка 20–25°) [35]. В поздней работе [36] с помощью метода ЯМР в жидком кристалле была подтверждена неplanарность *транс*-стилибена (оценка торсионного угла 17°), и продемонстрировано присутствие конформеров симметрии  $C_1$  и  $C_2$ , образованных одно- и разнонаправленным поворотом фенильных колец.

Экспериментальные данные вертикальных энергий возбуждения стилибена в растворах нельзя признать вполне надежными вследствие наблюдения широких полос с лишь частично разрешенной колебательной структурой. Так, например, исследование резонансных сечений комбинационного рассеяния в работе [37] свидетельствует о существенном уширении полос за счет возбуждения низкочастотных торсионных колебаний.

Общая схема фотоизомеризации стилибена (взятая из работы [38]) приведена на Рис. 1. После вертикального возбуждения *транс*- (t) или *цис*- (c) изомера на поверхность  $S_1$  происходит релаксация в соответствующие минимумы, а дальнейшая эволюция сопровождается поворотом вокруг центральной двойной  $C=C$  связи достижением перпендикулярной конформации ( $p^*$  на Рис. 1) на полпути между *транс*- и *цис*-изомерами, где коническое пересечение состояний  $S_1/S_0$  обеспечивает возможность

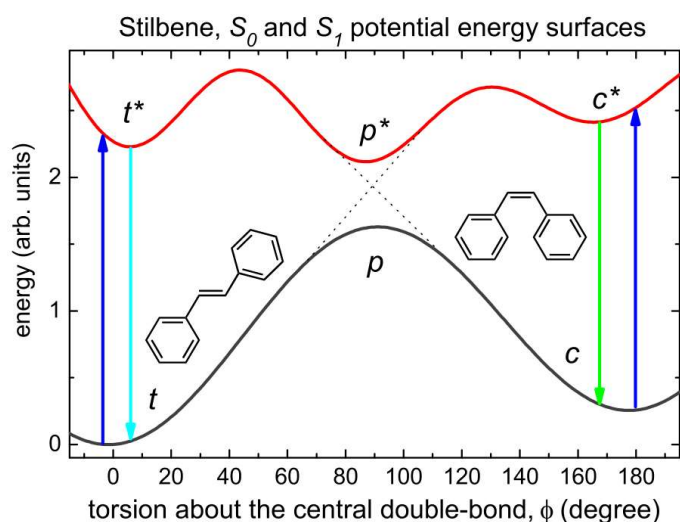


Рис. 1. Схема фотоизомеризации стилибена [38]. Черной линией обозначено основное состояние, красной – состояние  $S_1$ ; буквами  $t$ ,  $c$  и  $p$  обозначены области транс- и цис-изомеров и фантомное состояние соответственно.

особенности это относится к цис-изомерам.

Вертикальное возбуждение транс-стильбена приводит к заселению возбужденного состояния  $t^*$ , время жизни которого различается в газовой фазе и растворе. В работе [41] были зарегистрированы спектры флуоресценции для охлажденных в сверхзвуковых потоках молекул. Временная развертка спектров флуоресценции показала, что время жизни первично заселяемого состояния  $S_1$  зависит от внутренней колебательной энергии и составляет 2.7 нс при длине волны возбуждения 310 нм и около 190 пс при 285 нм. В более детальных работах [42, 43], использующих аналогичный метод исследования, была выявлена зависимость скорости затухания возбужденного состояния от величины избыточной внутренней энергии. Так, было показано, что в диапазоне колебательной энергии от 0 до примерно  $1700\text{ см}^{-1}$  время затухания уменьшается от 2.7 до 1.1 нс, а в области более  $2000\text{ см}^{-1}$  составляет несколько сотен пс, уменьшаясь от около 400 пс до 190 пс при  $\approx 2600\text{ см}^{-1}$ .

Спектры поглощения транс-стильбена с фемтосекундной разверткой в *n*-гексане были получены в работе [44] при длине волны возбуждения 308 нм. Исследование проводилось при различных значениях температуры и давления для рассмотрения влияния вязкости растворителя, и был выявлена общая тенденция роста времени затухания при увеличении вязкости. Во всех случаях наблюдалось моноэкспоненциальное затухание сигнала, свидетельствующее о присутствии лишь одного изомера. Исходя из полученных данных, оценка времени затухания в *n*-гексане при  $T = 295\text{ K}$  составила 92 пс.

образования транс- и цис-изомеров. Перпендикулярная конформация в литературе часто упоминается как «фантомное состояние» [39, 40], так как в течение длительного времени его не удавалось спектроскопически зафиксировать. Заметим, что показанные на этой схеме барьеры между состояниями  $t^*/c^*$  и фантомным состоянием  $p^*$  присутствуют не во всех стилибеновых соединениях, и в

В более современной работе [38] были получены спектры поглощения *транс*-стильбена с фемтосекундной разверткой в ацетонитриле при длине волны возбуждения 318 нм. В спектре наблюдалась полоса поглощения возбужденного состояния (ESA) с максимумом при 575 нм, отнесенная к минимуму возбужденного состояния *транс*-изомера, а также полосы вынужденного испускания (SE) и вычитаемого сигнала основного состояния в отрицательной области с максимумами при 350 и 300 нм соответственно. Время затухания полосы поглощения возбужденного состояния было выявлено равным времени затухания полосы вынужденного испускания, и составило 36 пс. Авторы отнесли сигналы SE и ESA к минимуму на поверхности  $S_1$  в области *транс*-изомера, а их затухание – к эволюции в перпендикулярное состояние на поверхности  $S_1$ . В следующие 36 пс происходила внутренняя конверсия из перпендикулярного состояния в основное состояние молекулы с образованием смеси *транс*- и *цис*-изомеров, что проявлялось в образовании соответствующего разностного сигнала основного состояния.

Позднее та же группа авторов дополнила свои исследования рассмотрением эволюции *транс*-стильбена в различных растворителях: в *n*-гексане, перфторгексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 320 нм [45]. Был продемонстрирован моноэкспоненциальный характер затухания полосы поглощения возбужденного состояния, отражающий присутствие одного ротамера, в согласии с предыдущими работами. Поздние спектры содержали сигналы продуктов фотоизомеризации, а именно *транс*- и *цис*-изомеров, а также дигидрофенантрена, образующегося в результате внутримолекулярной циклизации. Времена затухания в *n*-гексане и ацетонитриле составили 85 и 39 пс соответственно, в согласии с предыдущей работой тех же авторов [38], а также ранней работой об эволюции в *n*-гексане, рассмотренной выше [44]. Время затухания в перфторгексане составило 51 пс.

В работе [46] рассматривались спектры поглощения *цис*-стильбена с фемтосекундной разверткой в *n*-октане и ацетонитриле. Длина волны возбуждения составляла 306 нм, а зондирующего импульса – 612 нм. *Цис*-стильбен демонстрирует сверхбыструю эволюцию возбужденного состояния, и оценки времени затухания в *n*-октане и ацетонитриле составили 1.2 и 0.4 пс соответственно. Кроме того, данные спектров отражали биэкспоненциальное затухание полосы поглощения *цис*-стильбена, которое авторы объяснили присутствием *транс*-изомера. Хорошая аппроксимация

биэкспоненциального поведения достигалась при использовании времени затухания 92 пс в *n*-октане, в согласии с работой [44], и 32 пс в ацетонитриле.

Исследование *цис*-стильбена в более широком наборе растворителей с различной вязкостью и полярностью было проведено в [47]. Спектры флуоресценции с субпикосекундным разрешением продемонстрировали слабое увеличение времени затухания флуоресценции при использовании растворителей с более высокой вязкостью. Так, при переходе от *n*-гексана к несколько более вязкому тетрадекану время затухания увеличивалось с примерно 1.0 пс до 1.4 пс, а при переходе от 2-пропанола к существенно более вязкому деканолу – с примерно 0.8 до 1.3 пс. Однако наблюдалось существенное уменьшение времени затухания в полярных растворителях. Так, вязкость тетрадекана почти идентична 2-пропанолу, однако в последнем наблюдается почти в два раза более быстрое затухание. Стоит отметить, что во всех растворителях, кроме деканола, наблюдалось моноэкспоненциальное затухание сигнала флуоресценции. Биэкспоненциальное затухание в деканоле авторы связали с сигналом от *транс*-изомера.

Более детальную картину эволюции возбужденного состояния *цис*-стильбена позволяет получить уже упоминавшаяся современная работа [38]. В ней были получены спектры поглощения с фемтосекундным разрешением в ацетонитриле и *n*-гексане при длине волны возбуждения 318 нм. Полоса поглощения с пиком при 630 нм напоминает таковую в *транс*-изомере и отвечает возбужденному состоянию *цис*-изомера после первичной релаксации высокочастотных колебательных возбуждений. При ранних временах задержки зондирующего импульса наблюдается затухание этой полосы, отражающее эволюцию в сторону образования фантомного состояния. Время затухания сигнала в ацетонитриле и *n*-гексане при моноэкспоненциальной аппроксимации составили 0.26 и 0.92 пс соответственно. Такая сверхбыстрая эволюция свидетельствует об отсутствии энергетического барьера ну пути к перпендикулярному состоянию, в отличие от случая *транс*-изомера. Вместе с затуханием полосы ESA наблюдалось нарастание иной полосы при 340 нм, которая была отнесена к фантомному состоянию. Дальнейшая эволюция состояла в одновременном затухании полос поглощения возбужденного состояния и фантомного состояния с одинаковыми временами затухания, что было интерпретировано как внутренняя конверсия фантомного состояния в основное состояние. Время жизни фантомного состояния было оценено в 0.4 пс в ацетонитриле и 0.3 пс в *n*-гексане. В поздних спектрах наблюдались сигналы продуктов, отнесенные к

*транс*-изомеру и дигидрофенантрону. Соотношение интенсивностей пиков полученных продуктов позволило оценить выход дигидрофенантрена в 5% при образовании сопоставимых количеств *транс*- и *цис*-изомеров.

Структурные изменения и введение заместителей могут оказывать значительное влияние на эволюцию незамещенного стильбена. Так, в работе [48] исследовались так называемые «жесткие стильбены» – стильбены, в которых сохранена топология  $\pi$ -системы, но устранены вращения фенильных колец (Рис. 2). Спектры поглощения с

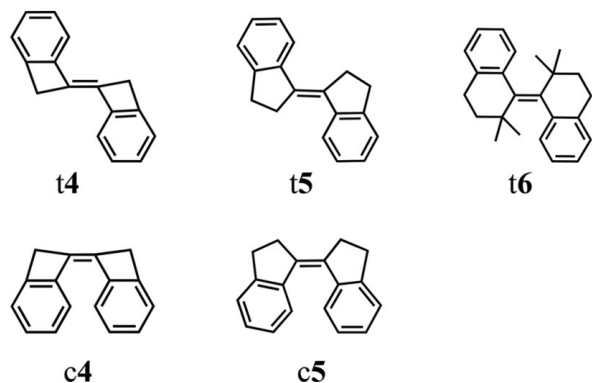


Рис. 2. Структуры жестких стильбенов, рассматриваемых в [48].

фемтосекундным разрешением при длине волны возбуждения 326 нм выявили изменения в эволюции *цис*-изомера соединения **4** по сравнению с незамещенным стильбеном. В частности, время фотоизомеризации соединения **c4** составило 64 пс в *n*-гексане и 45 пс в ацетонитриле – в несколько десятков раз больше, чем в незамещенном *цис*-стильбене, проявляющим сверхбыструю релаксацию, где оценка времени фотоизомеризации составляет  $\approx 1$  пс. Интересно, что введение более объемного цикла в *цис*-изомере соединения **c5** не приводит [49] к дальнейшему росту времени фотоизомеризации по сравнению с **c4**, а даже наоборот: оценка составляет 13 пс в *n*-гексане и 2 пс в ацетонитриле [49]. Такое поведение авторы [48] связывают с увеличением стерических напряжений при введении более объемных циклов, и тенденцией к устранению этих напряжений в результате поворота вокруг центральной двойной связи.

В то же время, *транс*-изомер **t4** сохраняет общие черты эволюции незамещенного *транс*-стильбена, но с небольшим увеличением времени фотоизомеризации, составившим 166 и 114 пс в *n*-гексане и ацетонитриле соответственно. Авторы отмечают, что поздние спектры не обнаруживают продукта циклизации, подобного дигидрофенантрону, вследствие отдаления фенильных колец при введении четырехчленного цикла.

В *транс*-изомере соединения **6** наблюдается не вполне обычная для стильбенов безбарьерная сверхбыстрая эволюция со временем изомеризации около 0.1 пс. В то же время, было обнаружено исключительно длительное время жизни перпендикулярного

состояния, которое составило 1840 пс в *n*-гексане и 35 пс в ацетонитриле. Напомним, что в незамещенном стильбене эти величины составляют всего 0.3 и 0.4 пс [38]. Пятидесятикратное уменьшение времени жизни в ацетонитриле по сравнению с *n*-гексаном авторы связывают со снижением величины энергетического барьера на пути от перпендикулярного состояния в основное. Такое поведение соединения **6** было приписано стерическим свойствам введенного шестичленного цикла, который особенно сильно дестабилизирует планарные конфигурации молекулы и при этом препятствует пирамидализации этиленовых центров, обеспечивающей внутреннюю конверсию в основное состояние.

Модификация стильбена пятичленным циклом (соединение **5** на Рис. 2) приводит к изменению характера фотохимической эволюции *транс*-изомера и, возможно, механизма *транс/цис*-фотоизомеризации [49]. Так, полоса вынужденного испускания затухает за 0.3 пс, сдвигаясь в красную область на 50 нм. Одновременно с этим за 0.4 пс затухает интенсивный пик поглощения возбужденного состояния, смещаясь в красную область на 10 нм, тогда как в более длинноволновой области на том же временном масштабе нарастает иная полоса поглощения, интерпретированная как характеристичная полоса *цис*-изомера. Возникновение полосы *цис*-изомера за 0.4 пс авторы объяснили существованием адиабатического пути фотоизомеризации из *транс*- в *цис*-, обходящего образование перпендикулярного состояния и, соответственно, область конического пересечения  $S_0/S_1$ . По сравнению с незамещенным стильбеном, выход фотоизомеризации для *транс-цис* и *цис-транс* вариантов уменьшился и составил 0.33, однако образование дигидрофенантрено-подобного продукта сохранилось на уровне 5%.

Схожее с предыдущим случаем фотохимическое поведение, которое не находит проявления в незамещенном стильбене, наблюдается в случае фторирования центрального этиленового фрагмента стильбена [50]. В работе были получены спектры поглощения с фемтосекундным разрешением в серии растворителей, включающей *n*-гексан, *n*-декан, *n*-гексадекан, перфторгексан и ацетонитрил. В *n*-гексане наблюдалось затухание полос вынужденного испускания и поглощения возбужденного состояния за 0.3 пс, со сдвигом в красную область. Вместе с этим происходил рост полосы, связанной с образованием перпендикулярного состояния, а также рост и затухание за около 1 пс иной полосы, располагающейся в длинноволновой области. Полосу в длинноволновой области авторы отнесли к поглощению *цис*-изомера, а ее раннее проявление — к

свидетельству существования адиабатического пути изомеризации из *транс*- в *цис*-изомер на поверхности  $S_1$ . Полоса перпендикулярного состояния впоследствии затухала менее, чем за 1 пс, и наблюдалось восстановление вычитаемой полосы основного состояния за примерно 3 пс. Долгое время восстановления вычитаемой полосы основного состояния авторы объяснили наличием некоторого промежуточного состояния между перпендикулярным и основным. Детальный анализ показал, что выход адиабатической фотоизомеризации из *транс*- в *цис*- в *n*-гексане составляет 27%, а в ацетонитриле – 40%, и, таким образом, представляет собой альтернативный путь фотоизомеризации. Для полосы поглощения возбужденного состояния в *цис*-изомере наблюдается ранний сдвиг в красную область и первичное затухание за всего 0.06 пс. При временах больше 0.2 пс затухание замедляется до примерно 1 пс, что свидетельствует о барьере между минимумом в *цис*-области и перпендикулярным состоянием. При 0.2 пс также наблюдался слабый сигнал поглощения возбужденного состояния *транс*-изомера, что также было объяснено наличием адиабатического пути из *цис*- в *транс*- на поверхности  $S_1$ . Однако выход для такого пути составил меньше 5%.

Еще более значительные и фундаментальные изменения в процесс фотоизомеризации вносит глубокое симметричное фторирование фенильных колец. Так, в работе [45] рассматривались спектры поглощения с фемтосекундным разрешением симметрично фторированных в фенильные кольца стильбенов в *n*-гексане, ацетонитриле и перфторгексане. Фторирование в два или три положения каждого из фенильных колец не вносило принципиальных отличий в механизм фотоизомеризации, однако, разумеется, влияло на скорость процесса фотоизомеризации. Так, введение атомов фтора в положения 4,4' привело к увеличению времени фотоизомеризации в два раза по сравнению с незамещенным стильбеном, и составило 174 и 88 пс в *n*-гексане и ацетонитриле. Фторирование в положения 3,3',5,5' привело к уменьшению времени фотоизомеризации до 58 и 24 пс, а дополнительно к этому в положения 4,4' – к еще некоторому уменьшению до 50 и 23.5 пс. Более значительный эффект снижения достигался при замещении в положения 2,2',6,6' – 17 и 6 пс, а также при замещении 2,2',4,4',6,6', которое привело к снижению времени фотоизомеризации вплоть до 9 и 5.5 пс в *n*-гексане и ацетонитриле соответственно, то есть к понижению примерно в 10 раз по сравнению с незамещенным стильбеном.

Отличное от незамещенного стилибена фотохимическое поведение наблюдалось в случае глубокофторированных стилибенов – замещенного в положения 2,2',3,3',5,5',6,6' (далее F2356) и перфторированного в фенильные кольца (далее F23456). В отличие от иных стилибенов, состояние  $S_1$  в точке минимума основного состояния F2356 не связано с переходом ВЗМО→НВМО. Этот переход соответствует состоянию  $S_3$ , которому отвечают полосы вынужденного испускания при 350 нм и поглощения возбужденного состояния при 540 нм. Эти полосы затухают за 0.06 пс, отражая образование цвиттер-ионного состояния на поверхности  $S_1$ , которое проявляется в возникновении нового пика поглощения возбужденного состояния при 395 нм. Дальнейшее затухание этой полосы происходит медленно, за 1.3 нс в *n*-гексане и 3.4 нс в ацетонитриле, отражая движение вдоль торсионной координаты к перпендикулярному «фантомному» состоянию. Напомним, что в случае незамещенного стилибена, а также большинства его производных, наблюдалось уменьшение времени фотоизомеризации при использовании полярных растворителей, в частности ацетонитрила. Кроме того, в стационарных спектрах F2356 проявлялся сольватохромный сдвиг полосы вынужденного испускания при переходе от *n*-гексана к ацетонитрилу, который составил около 1700 см<sup>-1</sup>. С помощью расчетов методами многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 авторы показали, что, испускание соответствует нижнему синглетному возбужденному состоянию, являющемуся практически планарным, поскольку изменение торсионного угла проявилось бы в заметном сдвиге полосы в длинноволновую область вследствие значительного увеличения энергии основного состояния вдоль по торсионной координате. Сходное поведение наблюдалось и в случае F23456, однако здесь было отмечено более низкое время фотоизомеризации, 13 и 15 пс в *n*-гексане и ацетонитриле, соответственно, а сольватохромные эффекты были выражены слабее.

### 1.3. Возбужденные состояния 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

1,4-дифенил-1,3-бутадиен (DPB) представляет собой одну из фундаментальных систем, фотохимия которой активно исследовалась наряду со стилибеном. Кроме интереса к исследованию фотохимии молекулы DPB самой по себе, и, в частности, природы *транс/цис*-фотоизомеризации, исследования были сосредоточены на выяснении влияния удлинения центральной полиеновой цепи, играющей центральную роль в процессе фотоизомеризации, и дифенилбутадиен часто рассматривался в сравнении со

стильбенем. Отдельный интерес был сосредоточен на взаимном расположении состояний  $2^1A_g$  и  $1^1B_u$  *транс,транс- $\alpha,\omega$ -дифенилбутадиена*.

### 1.3.1. Спектроскопия 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

Взаимное расположение состояний  $A_g$  и  $B_u$  исследовалось в работе [51] при помощи однофотонного спектра возбуждения флуоресценции и спектров испускания для охлажденных в сверхзвуковых потоках гелия молекул DPB. В спектре возбуждения флуоресценции наиболее низкоэнергетичный пик наблюдался при  $29652.5\text{ см}^{-1}$ , а наиболее интенсивный – при  $30800.6\text{ см}^{-1}$ , вблизи порога спектра поглощения в газовой фазе. Анализ более низколежащего состояния привел авторов к заключению о том, что оно имеет симметрию  $A_g$ . Время жизни возбужденного состояния, измеренное при разных частотах возбуждения, продемонстрировало монотонное уменьшение с 53 до 28 нс при увеличении частоты от  $29652.5$  до  $30700\text{ см}^{-1}$ , и резкое уменьшение при частотах больше  $30800\text{ см}^{-1}$ , составив примерно 4 пс при  $30937.9\text{ см}^{-1}$ . Более длительное время жизни, 53 нс при  $29652.5\text{ см}^{-1}$ , авторы отнесли к запрещенному в рамках дипольного приближения состоянию симметрии  $A_g$ , а наиболее интенсивный пик при  $30800.5\text{ см}^{-1}$  – к 0-0 переходу в следующее возбужденное состояние  $1^1B_u$ . Авторы подчеркивают, что самый низкоэнергетический пик в спектре может относиться к 0-0 переходу в состояние  $A_g$ , в то время как следующий за ним пик может иметь смешанную природу, связанную с вибранным взаимодействием.

В работе [52] исследовались фотохимические процессы в охлажденном в сверхзвуковом потоке 1,4-дифенил-1,3-бутадиене. Был получен спектр однофотонного возбуждения с колебательным разрешением с максимумом при  $32530\text{ см}^{-1}$  в согласии с предыдущей работой. Самый низкоэнергетичный пик был найден при  $29657\text{ см}^{-1}$ , однако авторы предположили, что он не соответствует 0-0 переходу в состояние  $A_g$ , как было ранее интерпретировано в работе [51], а скорее имеет смешанную природу, связанную с вибранным взаимодействием и эффектом Герцберга-Теллера, вследствие взаимодействия близкорасположенных состояний  $A_g$  и  $B_u$  через колебание симметрии  $b_u$ . Спектры двухфотонного возбуждения обнаружили две самые низкоэнергетичные полосы, сдвинутые на  $34\text{ см}^{-1}$  относительно самой низкоэнергетичной пары полос в спектре однофотонного возбуждения, что дополнительно указывает, что состояние  $A_g$  располагается ниже состояния  $B_u$ . Скорость затухания возбужденного состояния при

величинах избыточной энергии в диапазоне от 0 до  $1823\text{ см}^{-1}$  привела к выводам, близким к полученным в [51]. Так, время жизни при величинах избыточной энергии меньше  $1050\text{ см}^{-1}$ , составляя 63 нс при  $0\text{ см}^{-1}$  и 31 нс при  $1039\text{ см}^{-1}$ , слишком велико для разрешенного электрического дипольного перехода, и авторы объясняют это тем, что излучательный распад низколежащего возбужденного состояния может быть разрешен только за счет вибронного взаимодействия состояния  $A_g$ , переход из которого запрещен в дипольном приближении, с состоянием  $B_u$  (при  $C_{2h}$  симметрии). При значениях избыточной энергии больше  $1050\text{ см}^{-1}$  время жизни резко снижается и при  $1823\text{ см}^{-1}$  составляет 623 пс. Последнее авторы связывают с преодолением энергетического барьера на пути фотоизомеризации. Соответственно, оценка величины энергетического барьера составляет около  $1050\text{ см}^{-1}$  (около 12 кДж/моль). Стоит отметить, что скорость затухания возбужденного состояния проявляет более яркий рост с увеличением избыточной энергии по сравнению с незамещенным стильбеном.

Подтверждение предыдущих результатов было отмечено в работе [53]. В спектрах возбуждения флуоресценции для охлажденного в сверхзвуковых потоках DPB самый низкоэнергетичный пик наблюдался при  $29673\text{ см}^{-1}$ , а пик с наибольшей интенсивностью – при  $30864\text{ см}^{-1}$ , в согласии с данными работ [52, 54]. Следуя за [54], авторы отнесли низкоэнергетичный пик к 0-0 переходу в состояние  $A_g$ , а высокоинтенсивный – к 0-0 переходу в состояние  $B_u$ . Квантовый выход флуоресценции при увеличении избыточной колебательной энергии от 0 до  $7500\text{ см}^{-1}$  продемонстрировал умеренное снижение в области  $0\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  с перегибом при  $1050\text{ см}^{-1}$ , после которого наблюдалось резкое снижение при дальнейшем увеличении частоты. Перегиб был отнесен авторами к началу процесса изомеризации, который превалирует при дальнейшем увеличении частоты.

В работе [55] рассматривалось относительное расположение состояний  $A_g$  и  $B_u$  в замороженной матрице (эфир:изопропанол:этанол) при 77 К. Согласно данным однофотонной спектроскопии, 0-0 переход, соответствующий состоянию  $B_u$ , располагается при  $28030\text{ см}^{-1}$ , тогда как в спектрах двухфотонного возбуждения 0-0 переход был соотнесен с частотой  $27900\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в низкотемпературной матрице состояние  $B_u$  располагается на примерно  $130\text{ см}^{-1}$  выше состояния  $A_g$ .

В спектре двухфотонного поглощения в циклогексане при комнатной температуре [56] величина 0-0 перехода в состояние  $A_g$  была получена равной  $28259\text{ см}^{-1}$ , в то же

время, по данным спектра однофотонного поглощения, 0-0 переход соотносится с частотой  $28800\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, взаимное расположение  $A_g$  и  $B_u$  в циклогексане очень близко, и состояние  $A_g$  располагается всего на  $600\text{ см}^{-1}$  ниже состояния  $B_u$ .

Расположение состояний  $A_g$  и  $B_u$  в растворе  $\text{CCl}_4$  исследовалось [57] с помощью двухфотонной термолинзовой спектроскопии, согласно которой было выяснено, что состояние  $A_g$  находится примерно на  $2000\text{ см}^{-1}$  выше, чем состояние  $B_u$ .

В работе [58] исследовалось влияние поляризуемости растворителя на энергетическую разницу между состояниями  $A_g$  и  $B_u$ . Опираясь на результаты анализа спектров дифенилгексатриена [59], где начала полос флуоресценции и поглощения, ассоциированные с состоянием  $1^1B_u$ , демонстрируют согласованный сдвиг в низкоэнергетичную область при увеличении поляризуемости растворителя, а положение начала полосы флуоресценции из  $2^1A_g$  остается неизменным, авторы предположили, что в DPB при увеличении поляризуемости растворителя до 0.2 произойдет изменение относительного положения состояний  $A_g$  и  $B_u$ , так что нижним состоянием будет  $B_u$ . Подтверждение гипотезы о влиянии поляризуемости было получено при переходе от перфторпентана к перфторгексану, обладающему большей поляризуемостью. Так, наблюдался сдвиг полос в спектрах флуоресценции и поглощения, ассоциированных с состоянием  $B_u$ , в менее высокоэнергетичную область. Сопоставление полученных спектров с двухфотонными привело авторов к заключению о близости состояний  $A_g$  и  $B_u$  в перфторгексане. Кроме того, детальный анализ спектров флуоресценции обнаружил почти линейную зависимость энергетической разницы между состояниями  $A_g$  и  $B_u$  от поляризуемости растворителя, причем энергетический зазор уменьшается при увеличении поляризуемости.

В более поздней работе тех же авторов были зарегистрированы спектры флуоресценции после двухфотонного возбуждения, а также спектры однофотонного и двухфотонного поглощения [60] в разных растворителях. Спектры флуоресценции, полученные в результате двухфотонного возбуждения в состояние  $A_g$ , демонстрируют смещение полос в красную область с увеличением поляризуемости растворителя, а также перекрывание полос флуоресценции и поглощения в состоянии  $B_u$ . Отсюда был сделан вывод, что полученные спектры флуоресценции относятся к состоянию  $B_u$ . Для различных взаимных расположений  $A_g$  и  $B_u$  авторы представляют схемы возможных

процессов, отражающих представленный результат. Так, в случае, когда состояние  $V_u$  ниже  $A_g$ , за двухфотонным возбуждением в состояние  $A_g$  следует внутренняя конверсия в  $V_u$  с последующей флуоресценцией; в случае, когда  $A_g$  ниже  $V_u$ , после двухфотонного возбуждения происходит частичное равновесное заселение состояния  $V_u$ . На основании предложенной картины авторы предполагают, что в последнем случае интенсивность флуоресценции будет уменьшена на величину  $e^{-\Delta E/kT}$  при энергиях ниже начала  $V_u$ , где  $\Delta E$  – энергетическая разница между состояниями. На основании измеренной интенсивности и предложенной схемы процесса был сделан вывод, что в перфторгексане состояние  $A_g$  лежит примерно на  $200\text{ см}^{-1}$  ниже, чем  $V_u$ .

Аналогичные термодинамические соображения использовались в более поздней работе [61] для анализа взаимного расположения состояний  $A_u$  и  $B_g$  в различных растворителях. На основании скоростей затухания флуоресценции в различных растворителях авторы показали, что в *n*-гексане, циклогексане и бензоле ожидается снижение энергии состояния  $V_u$  при увеличении поляризуемости растворителя, и состояние  $A_g$  оказывается выше по энергии состояния  $V_u$  в ряду указанных растворителей. В перфторгексане, характеризующемся низкой поляризуемостью, состояние  $A_g$  располагается ниже состояния  $V_u$ .

Эволюция возбужденных состояний DPB в различных растворителях, а также кинетики фотоизомеризации, исследовалась в работе [62]. Зависимость максимумов поглощения и испускания от поляризуемости растворителя продемонстрировала линейный характер, с уменьшением частоты при увеличении поляризуемости растворителя. Детальный анализ привел авторов к выводу о незначительном различии поляризуемости состояний  $A_g$  и  $V_u$ . Слабый линейный рост константы скорости излучательного перехода при увеличении поляризуемости растворителя привел к предположению, что поглощающее и излучающее состояние одинаково, и является, судя по величине константы, состоянием  $V_u$ . Время затухания флуоресценции, измеренное в серии *n*-алканов от пентана до пентадекана, выявило схожую со стильбенами зависимость от вязкости, проявляющуюся в увеличении времени затухания с увеличением вязкости растворителя. Время затухания флуоресценции в этане и пропане, измеренное в [63], дополнило полученный тренд. Несмотря на согласованные результаты для *n*-алканов, в нелинейных алканах схожей вязкости наблюдалось заметное уменьшение времени

затухания. Кроме того, в бензоле и этаноле время затухания снижалось в 2 и 10 раз по сравнению с *n*-алканами соответствующей вязкости.

С помощью уравнения Аррениуса авторы [62] оценили величину барьера для безызлучательного процесса в серии *n*-алканов, а также некоторых полярных растворителях. Было выявлено, что величина барьера в *n*-алканах лежит в диапазоне 22–26 кДж/моль и увеличивается с увеличением длины цепи *n*-алканов. Увеличение полярности растворителя привело к снижению величины барьера. Интересно, что для *n*-гексана в графике Аррениуса проявилось два линейных участка: с небольшим наклоном при температурах ниже 250 К, и с большим наклоном при температурах выше 250 К. Авторы связали полученную особенность с наличием двух безызлучательных процессов, и отнесли участок графика при низких температурах к процессу фотоизомеризации. Таким образом, авторы получили слабо зависящее от температуры значение барьера изомеризации в *n*-гексане около 7 кДж/моль. При отнесении к фотоизомеризации иной части графика авторы получили бы оценку в 23 кДж/моль.

В работе [64] были получены спектры поглощения DPB с временной разверткой в циклогексане при длине волны возбуждения 325 нм. Для *транс,транс*-изомера выход фотоизомеризации был найден равным 0.11, а присутствие *цис,цис*-изомера в продуктах не было обнаружено. Квантовые выходы фотоизомеризации для других изомеров были так же низки, 0.20 для изомеризации *цис,цис*- в *цис,транс*- и 0.04 для изомеризации *цис,транс*- в *транс,транс*-. Низкие квантовые выходы фотоизомеризации авторы связали с существованием доминирующих каналов безызлучательного затухания, конкурирующих с фотоизомеризацией.

Более высокие квантовые выходы фотоизомеризации были получены в бензоле [65] посредством анализа спектров поглощения DPB с временной разверткой при длинах волн возбуждения 313 и 366 нм. Выходы фотоизомеризации были оценены равными 0.25 для перехода *транс,транс*- в *цис,транс*- и 0.19 для обратного процесса. Авторы отметили, что возбуждение при длинах волн 313 или 366 нм приводит к образованию квазистационарных состояний, включающих *транс,транс*-изомер, а также 60 или 64% *цис,транс* изомера в зависимости от выбранной длины волны, и 1–2% *цис,цис*-изомера.

В более поздней работе [61] квантовые выходы фотоизомеризации были получены в различных растворителях. Так, квантовый выход превращения *транс,транс*- в

*цис,транс*- в *n*-гексане составил 0.092, а в *цис,цис*- – 0.020; из *цис,транс*- в *транс,транс*- – 0.60. В бензоле наблюдалось увеличение выхода *транс,транс*- в *цис,транс*-, который составил 0.25 в согласии с данными более ранней работы [65].

Скорость фотоизомеризации DPB исследовалась в работе [66]. Время затухания флуоресценции было измерено для *транс,транс*-изомера DPB в серии спиртов метанол–*n*-деканол в диапазоне температур, и время затухания в спиртах составило 20–400 пс. С использованием уравнения Аррениуса был оценен барьер фотоизомеризации, лежащий в диапазоне 19–27 кДж/моль для ряда рассмотренных спиртов. Оценка величины барьера фотоизомеризации в этаноле продемонстрировала хорошее совпадение с оценкой в более ранней работе [62]. С помощью анализа по модели Крамерса-Хаббарда при одинаковой диэлектрической проницаемости растворителей было показано, что скорость затухания флуоресценции возрастает при увеличении полярности растворителя, и авторы интерпретировали это как снижение барьера на пути фотоизомеризации.

В более поздней работе [67] приводится детальный анализ фотохимических процессов в DPB. Были получены стационарные спектры поглощения в различных растворителях, характеризующиеся частично разрешенной колебательной структурой, с максимумом поглощения в диапазоне 320–335 нм в различных растворителях [61, 67], в частности, 328 нм в *n*-гексане. Во всех растворителях наблюдалась одинаковая форма полосы поглощения. В работе [67] также были получены спектры испускания в серии *n*-алканов и перфторалканов. В спектрах поглощения наблюдался более заметный сдвиг пиков в зависимости от выбора растворителя по сравнению со спектрами испускания. Авторы связывают это с тем, что форма полосы испускания зависит от выбора растворителя. Так, ширина полосы испускания возрастает с уменьшением поляризуемости растворителя, и при этом увеличивается частота, отвечающая максимуму испускания. Интересно, что уширение сопровождается, напротив, уменьшением расстояний между полуразрешенными компонентами главной колебательной прогрессии, а также систематическим изменением интенсивности при изменении поляризуемости растворителя. Авторы предполагают, что изменение формы полосы испускания обусловлено особенностями взаимодействия близких к вырождению состояний  $2A_g$  и  $1B_u$ .

Константы скорости излучательного перехода, полученные для DPB в *n*-алканах, перфторалканах и их смесях, продемонстрировали зависимость от поляризуемости растворителя, возрастая при увеличении поляризуемости. Кроме того, наблюдалось трехкратное увеличение скорости излучательного перехода в перфторалканах по сравнению с *n*-алканами. Полученные особенности авторы связали, аналогичным образом, с изменением энергетического зазора между состояниями  $A_g$  и  $B_u$ , а также их взаимной перестановкой относительно порядка в газовой фазе.

Зависимость константы скорости безызлучательного перехода в работе [67] рассматривалась в различных растворителях в диапазоне температур, и была получена посредством вычитания вклада излучательной релаксации. Авторы [67] отталкивались от предположения, что скорость безызлучательного перехода отражает скорость фотоизомеризации, в отличие от группы авторов [62], предполагающих наличие двух безызлучательных процессов, каждый из которых имеет место в своем диапазоне температур. Согласно полученным данным, скорость фотоизомеризации в перфторалканах примерно в 4 раза выше, чем в соответствующих *n*-алканах. Кинетика процесса хорошо описывалась уравнением Аррениуса, на основании которого были оценены величины барьеров фотоизомеризации в различных растворителях. Так, величина барьера фотоизомеризации в *n*-алканах была оценена лежащей в диапазоне 20-24 кДж/моль, и увеличивалась при увеличении длины *n*-алкана. Так, в *n*-гексане величина барьера составила 19.6 кДж/моль, а в *n*-нонане – 24 кДж/моль. Диапазон представленных величин барьеров для *n*-алканов хорошо совпал с оценками в более ранних работах [62, 68]. Величины барьеров в перфторалканах оказались примерно на 25 процентов меньше барьеров в соответствующих алканах.

## **1.4. Квантово-химические методы описания основного и возбужденных состояний**

### **1.4.1. Метод функционала плотности**

Теория функционала плотности (DFT) представляет собой один из самых популярных и универсальных с точки зрения широты применения квантово-химических подходов к описанию основных электронных состояний многочастичных систем. DFT обязан своей универсальностью общности фундаментальных концепций и гибкости их реализации. Несмотря на эту гибкость и общность, теория функционала плотности

основана на довольно твердой концептуальной основе. В этом разделе в общих чертах рассматриваются основные концепции теории функционала плотности.

Центральное место в теории функционала плотности занимают теоремы Хоэнберга-Кона [69]. В первой из них содержится основная идея метода функционала плотности, которая заключается в том, что полное распределение электронной плотности невырожденного основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ , зависящее всего от трех переменных, может использоваться вместо многоэлектронной волновой функции  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , зависящей от координат каждого из электронов рассматриваемой системы. Это обеспечивается однозначным соответствием между внешним потенциалом и распределением электронной плотности. Внешний потенциал, в свою очередь, обеспечивает однозначное определение гамильтониана системы. Таким образом, распределение электронной плотности однозначно определяет гамильтониан системы, и, следовательно, свойства основного состояния, а также, вообще говоря, и возбужденных состояний.

Вторая теорема Хоэнберга-Кона в более удобной формулировке Леви и Либа [70, 71] сообщает, что энергия системы также является функционалом электронной плотности:

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \min_n \left( V[n] + \min_{\Psi \rightarrow n} (T[n] + U[n]) \right) = \min_n \left( \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \min_{\Psi \rightarrow n} F[n] \right) \quad (1)$$

$$F[n] = T[n] + U[n] \quad (2)$$

где  $V[n]$  – функционал энергии взаимодействия электронов с ядрами,  $U[n]$  – функционал энергии межэлектронного взаимодействия, а  $T[n]$  – функционал кинетической энергии, причем последние два члена составляют функционал электронной энергии  $F[n]$ . Вариационная минимизация функционала энергии приводит к энергии основного состояния. Таким образом, получение энергии основного состояния сводится к решению вариационной задачи с функцией электронной плотности, зависящей всего от трех переменных. Явный вид  $T[n]$ ,  $U[n]$  и их суммы  $F[n]$  неизвестен, и подход прямой минимизации функционала энергии затруднен. Однако из функционала  $U[n]$  можно вычленить энергию самовзаимодействия электронной плотности  $J[n]$  (энергия Хартри):

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[n] = J[n] + E_{xc}[n] \quad (3)$$

где  $E_{xc}[n]$  – обменно-корреляционная энергия, долженствующая описывать обменные эффекты, включая поправку на самовзаимодействие отдельных электронов и

эффекты электронной корреляции. Этот член является предметом различных аппроксимаций.

На практике для достижения приемлемой точности результатов приходится, все же, отказаться от работы лишь с распределением электронной плотности и использовать подход Кона-Шэма, который использует фиктивные волновые функции в виде детерминантов Слейтера и приводит к одноэлектронному формализму, с технической точки зрения являющемуся аналогом метода самосогласованного поля [72]. Распределение электронной плотности принимает вид суммы плотностей заселенных фиктивных одноэлектронных орбиталей  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , носящих название кон-шэмовских орбиталей:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

В рамках подхода Кона-Шэма функционал кинетической энергии электронов  $T[n]$  разделяется две части. Первая из них представляет собой кинетическую энергию системы некоррелированных электронов  $T_s[n]$ , соответствующая введенной фиктивной волновой функции. Предполагается, что отличие истинной кинетической энергии от  $T_s[n]$  должно быть учтено в рамках обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}[n]$ :

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d^3r \quad (5)$$

Таким образом, электронная энергия  $F[n]$  приобретает вид:

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (6)$$

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - J[n]) \quad (7)$$

Функционал энергии системы можно записать как:

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}(n) + \frac{1}{2} \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \iint |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[n] - \end{aligned}$$

$$-\sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \quad (8)$$

Его варьирование с условием на ортонормированность кон-шэмовских орбиталей приводит к системе одноэлектронных уравнений Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}_1)\right)\varphi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i\varphi(\mathbf{r}_1) \quad (9)$$

$$v_{eff} = \int \frac{n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (10)$$

В уравнениях Кона-Шэма содержится эффективный одноэлектронный потенциал  $v_{eff}$ , представляющий собой сумму кулоновского потенциала (потенциала Хартри), порождаемого распределением электронной плотности, обменно-корреляционного потенциала, определяемого как вариационная производная обменно-корреляционной энергии по электронной плотности  $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ , а также внешнего потенциала.

Решение уравнений Кона-Шэма с помощью процедуры самосогласования позволяет получить распределение электронной плотности и, как следствие, энергию основного состояния рассматриваемой системы. Стоит отметить, что полученные величины будут с неизбежностью зависеть от выбранного приближения обменно-корреляционного функционала.

Простейшим приближением для обменно-корреляционного функционала является приближение локальной плотности (LDA), лежащее в основе всех приближенных обменно-корреляционных функционалов. В нем выражение для обменно-корреляционного функционала зависит явным образом лишь от самого распределения электронной плотности, но не использует ее производные. Это приближение восходит к модели однородного электронного газа, для которого может, в принципе, быть точным. Здесь обменно-корреляционный функционал можно записать в виде:

$$E_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (11)$$

В этом выражении  $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  представляет собой величину обменно-корреляционной энергии, приходящейся на один электрон однородного электронного газа с электронной плотностью  $n(\mathbf{r})$ . Эта энергия частицы взвешена с вероятностью  $n(\mathbf{r})$  нахождения электрона в данной точке пространства.

Обменно-корреляционная энергия одной частицы  $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  представляется суммой обменного и корреляционного вкладов:

$$\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r})) \quad (12)$$

Обменная часть  $\epsilon_x(n(\mathbf{r}))$  ранее была предложена Слейтером [73], и имеет вид:

$$\epsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (13)$$

Явное выражение для корреляционной части неизвестно, но для нее существуют интерполяционные формулы [74-76], полученные параметризацией данных расчета однородного электронного газа с помощью квантового метода Монте-Карло [77].

Усовершенствование аппроксимации обменно-корреляционного функционала достигается при использовании не только информации о распределении плотности в конкретной точке, но и информации о градиенте распределения электронной плотности и производных более высоких порядков для учета неоднородности плотности в истинной системе (или, иными словами, эффектов нелокальности).

Обменно-корреляционные функционалы, содержащие явную зависимость от градиента электронной плотности, представляют собой класс обобщенного градиентного приближения (GGA) [78]. Наиболее известным представителем этого класса является функционал PBE [79]. При построении PBE не использовались эмпирические параметры, и, следовательно, он является довольно универсальным обменно-корреляционным функционалом.

Следующий уровень приближения заключается в добавлении в обменно-корреляционную энергию вторых производных распределения электронной плотности, и носит название meta-GGA [80, 81]. Такой подход используется для удовлетворения дополнительных ограничений на  $E_{xc}(n(\mathbf{r}))$ , таких как коррекция самовзаимодействия, восстановление четвертого порядка градиентного разложения для обменного члена в пределе медленно меняющихся плотностей и конечный обменный потенциал на ядре [82-84].

Значительно улучшить приближение обменно-корреляционного функционала удалось с помощью введения в обменную часть функционала некоторой доли хартри-фоковского обмена  $E_X^{HF}$ , то есть точной обменной энергии, рассчитываемой по формулам

метода Хартри-Фока. Такие функционалы получили название гибридных. Гибридные функционалы, которые содержат неизменяемый процент хартри-фоковского обмена, то есть не зависящий от плотности, градиента плотности, межэлектронного расстояния или положения в пространстве, называются глобальными гибридными (GH) функционалами, и общее выражение обменно-корреляционного функционала этого класса имеет вид:

$$E_{xc}^{GH} = c_x E_x^{HF} + (1 - c_x) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (14)$$

Наиболее популярным неэмпирическим функционалом глобального гибридного класса является PBE0 [85], в котором обменный функционал содержит 25% точного обмена, а остальная часть берется из обменной части функционала PBE. Корреляционная энергия также берется аналогичной функционалу PBE. В большинстве наиболее популярных функционалов этого типа доля точного обмена составляет около 20-25 %, но есть и другие примеры, такие как, например, трехпараметрический функционал O3LYP [86], содержащий всего 11.61% хартри-фоковского обмена.

Гибридные функционалы обеспечивают более корректное описание нелокальности обменных эффектов, а также отчасти исправляют проблему неспособности негибридных функционалов обеспечить вполне корректную поправку на самовзаимодействие электронов. Улучшенный подход к решению последней проблемы представляет собой введение зависимости доли точного обмена от межэлектронного расстояния [87, 88]. Идея этого подхода заключается в разделении электрон-электронного взаимодействия на две части, одна из которых описывает дальние расстояния, а другая – ближние. В качестве весовой функции, используемой для сложения этих вкладов функции, чаще всего используют функцию ошибок Гаусса, удобную с численной точки зрения при расчете двухэлектронных интегралов. В таком случае кулоновский оператор взаимодействия  $1/r_{ij}$  принимает вид:

$$\frac{1}{r_{ij}} \equiv \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{ij})}{r_{ij}} \quad (15)$$

где  $\omega$  – параметр, определяющий границу между ближним и дальним диапазонами расстояний. Ключевым моментом здесь является рассмотрение частей дальнего и ближнего диапазонов с разными функционалами. В молекулярных системах потенциал Хартри-Фока верен в асимптотическом пределе, и, таким образом, можно смешать обменный функционал метода Хартри-Фока, т.е. точный обмен, для дальнего диапазона

с неким обменным функционалом электронной плотности в ближнем диапазоне. В ряде случаев добавляют некий глобальный вклад точного обмена или, напротив, функционала электронной плотности.

К наиболее известным гибридным функционалам с разделением по диапазонам относится wB97X с 15.77% хартри-фоковского обмена в ближнем диапазоне при устремлении к 100% точного обмена в дальнем, а также с эмпирическим значением  $\omega$ , равным 0.3. Еще одним популярным функционалом является CAM-B3LYP. В нем доля точного обмена достигает в дальнем диапазоне лишь 65 %, а в ближнем составляет 19% при значении  $\omega=0.33$ .

#### 1.4.2. Нестационарный метод функционала плотности

Формализм классической теории функционала плотности, построенной на теоремах Хоэнберга-Кона, предполагал возможным описание лишь основных состояний молекулярных систем. Однако дальнейшее развитие теории привело к возможности расширения подхода функционала плотности и на нестационарные задачи, включающие описание возбужденных состояний.

Такая возможность основывается на заключениях работы Рунге и Гросса [89], представивших аналог теоремы Хоэнберга-Кона для зависящих от времени потенциалов. Так, согласно первой теореме Рунге-Гросса, существует однозначное соответствие между внешним нестационарным потенциалом  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  и распределением электронной плотности  $n(\mathbf{r}, t)$  для системы, эволюционирующей из фиксированного начального состояния  $\Psi_0 = \Psi(t = 0)$ . Таким образом, если известна только зависящее от времени распределение электронной плотности системы, развивающейся из заданного начального состояния, то это определяет нестационарный внешний потенциал, породивший это распределение плотности. Внешний потенциал полностью определяет Гамильтониан, и можно решить нестационарное уравнение Шредингера. Иными словами, любая наблюдаемая  $O(t)$  представляет собой функционал от нестационарного распределения электронной плотности  $n(\mathbf{r}, t)$  и начального состояния  $\Psi_0$ :

$$\langle \Psi(t) | O(t) | \Psi(t) \rangle = O[n, \Psi_0](t) \quad (16)$$

Теорема Рунге-Гросса выполняется для стационарных точек квантово-механического действия  $A[n]$ :

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Psi(t) \right\rangle dt \quad (17)$$

В стационарных точках вариационная производная  $A[n]$  по нестационарному распределению электронной плотности равна нулю  $\delta A[n]/\delta n(\mathbf{r}, t) = 0$ . Обычно квантово-механическое действие играет роль энергии в нестационарных квантово-механических задачах, и, таким образом, функциональная зависимость квантово-механического действия от зависящего от времени распределения электронной плотности  $A[n]$  представляет собой нестационарный аналог функциональной зависимости  $E[n]$  в классическом методе функционала плотности.

Нахождение функционалов нестационарного распределения плотности представляет собой трудную задачу. В частности, остается неизвестным, как выразить кинетическую энергию в виде явного функционала от плотности. Поэтому, как и в теории функционала плотности для основного состояния, используется подход Кона-Шэма, рассматривающий систему невзаимодействующих электронов, которая определяется так, что в точности воспроизводит распределение электронной плотности истинной скоррелированной системы. Часть кинетической энергии истинной системы получается непосредственно как орбитальный функционал, представляющий собой обычный оператор кинетической энергии на кон-шэмовских орбиталях. Остальные корреляционные эффекты содержатся в обменно-корреляционном функционале. Согласно теореме Рунге-Гросса, все свойства истинной системы можно извлечь от распределения плотности кон-шэмовской системы. Поскольку однозначное соответствие между зависящей от времени плотностью и нестационарным потенциалом может быть установлена для любого взаимодействия, в частности для  $U \equiv 0$ , это применимо и к кон-шэмовской системе. Поэтому внешний потенциал  $v_{KS}[n, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$  невзаимодействующей системы, воспроизводящей заданную плотность  $n(\mathbf{r}, t)$  и эволюционирующей из начального состояния  $\Phi_0$ , определяется однозначно. Начальное кон-шэмовское состояние  $\Phi_0$  выбирается как слейтеровский детерминант, построенный на одночастичных состояниях в начальный момент времени  $\varphi_i(\mathbf{r}, 0)$ , причем так, чтобы он воспроизводил начальное распределение плотности, а также его первую производную по времени. В предположении, что  $v_{KS}[n, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$  существует для нестационарной

плотности скоррелированной системы, распределение электронной плотности представляется в виде:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (18)$$

Рассмотренный кон-шэмовский подход позволяет получить систему одноэлектронных нестационарных уравнений Кона-Шэма:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad (19)$$

Аналогично теории функционала плотности для основного состояния,  $v_{KS}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$  состоит из трех вкладов, а именно внешнего нестационарного потенциала, нестационарного потенциала Хартри и обменно-корреляционного потенциала:

$$v_{KS}[n; \Phi_0](\mathbf{r}, t) = v_{ext}[n; \Psi_0](\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t) \quad (20)$$

Это выражение определяет обменно-корреляционный потенциал: он, добавленный к потенциалу Хартри, представляет собой разность между внешним потенциалом, порождающим плотность  $n(\mathbf{r}, t)$  во взаимодействующей системе, эволюционирующей из начального состояния  $\Psi_0$ , и одночастичным потенциалом, порождающим эту же плотность в невзаимодействующей системе, эволюционирующей из начального состояния  $\Psi_0$ . Функциональная зависимость  $v_{ext}[n; \Psi_0](\mathbf{r}, t)$  на практике не имеет значения, так как для реальных расчетов используют действительный потенциал ядерной подсистемы и внешних полей. На практике необходимо аппроксимировать лишь  $v_{xc}[n; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ .

Позднее Рунге и Гроссом было показано, что нестационарные уравнения Кона-Шэма можно свести к задаче нахождения линейного отклика системы на малые нестационарные возмущения. В общей теории отклика система взаимодействующих частиц начинает эволюцию из основного состояния, и при  $t = 0$  включается возмущение. Потенциал определяется выражением:

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_{ext,0}(\mathbf{r}) + \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (21)$$

Отклик распределения электронной плотности на  $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  можно представить в виде ряда Тейлора:

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (22)$$

В теории линейного отклика ограничиваются членом первого порядка  $n_1(\mathbf{r}, t)$ . В рамках стандартной теории отклика  $n_1(\mathbf{r}, t)$  вычисляется из функции линейного отклика  $\chi$  как:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^{inf} dt' \int d^3r' \chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta v(\mathbf{r}', t') \quad (23)$$

$$\chi(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{ext,0}} \quad (24)$$

Применение формализма теории линейного отклика в рамках TDDFT, обнаруживает несколько важных моментов. Поскольку система изначально находится в основном состоянии, то исчезает зависимость от начального состояния, и  $n(\mathbf{r}, t) = n[v_{ext}](\mathbf{r}, t)$ . Кроме того, изначальный потенциал  $v_{ext,0}$  является функционалом распределения плотности основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ , как и функция отклика  $\chi = \chi[n_0(\mathbf{r})]$ . Так как зависящие от времени уравнения Кона-Шэма обеспечивают формально точный способ вычисления зависящей от времени плотности, можно вычислить точный отклик плотности  $n_1(\mathbf{r}, t)$  как отклик невзаимодействующей системы Кона-Шэма:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int_0^{inf} dt' \int d^3r' \chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') \quad (25)$$

где  $\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')$  представляет собой эффективный зависящий от времени потенциал, а  $\chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$  представляет собой функцию отклика невзаимодействующих частиц с невозмущенной плотностью  $n_0(\mathbf{r})$ :

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{KS}[n_0]} \quad (26)$$

Если далее определить ядро нестационарного потенциала  $v_{XC}[n](\mathbf{r}, t)$  как функциональную производную потенциала:

$$f_{XC}[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \left. \frac{\delta v_{XC}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right|_{n=n_0} \quad (27)$$

Тогда изменение первого порядка нестационарного кон-шэмовского потенциала при заданном  $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  представится в виде:

$$\delta v_{KS}(\mathbf{r}, t) = \delta v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n_1(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3t' \int d^3\mathbf{r}' f_{xc}[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') n_1(\mathbf{r}'t') \quad (28)$$

То есть точный отклик линейной плотности  $n_1(\mathbf{r}, t)$  взаимодействующей системы можно представить как отклик линейной плотности невзаимодействующей системы на эффективное возмущение  $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ . Объединяя полученные результаты, можно получить уравнение для функции отклика взаимодействующей системы, схожее с уравнением Дайсона:

$$\begin{aligned} \chi[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = & \chi_{KS}[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') + \int dt_1 \int d^3\mathbf{r}_1 \int dt_2 \int d^3\mathbf{r}_2 \chi_{KS}[n_0](\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') * \\ & * \left[ \frac{\delta(t_1 - t_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{xc}[n_0](\mathbf{r}_1t_1, \mathbf{r}_2t_2) \right] \chi[n_0](\mathbf{r}_2t_2, \mathbf{r}'t') \end{aligned} \quad (29)$$

Это уравнение, встречающееся в различных вариантах, играет центральную роль в расчетах линейного отклика TDDFT. При этом в наиболее широко распространенных реализациях этого подхода для расчета возбужденных состояний вводят дополнительное упрощение, называемое в данном контексте адиабатическим приближением. Оно состоит в том, что рассчитывается отклик стационарной электронной плотности основного состояния при данной геометрии системы  $n_0(\mathbf{r})$ .

Позднее была предложена матричная формулировка линейного отклика TDDFT. Этот подход широкоизвестен как уравнения Касида, представляющие собой задачу на собственные вектора и собственные значения:

$$RF_I = \Omega_I^2 F_I \quad (30)$$

Собственные вектора  $F_I$  представляют собой векторы вкладов различных одноэлектронных возбуждений и девозбуждений, а собственные значения – энергии соответствующих переходов  $I$ . Кроме того, из собственных векторов могут быть рассчитаны силы осциллятора, соответствующие рассматриваемому переходу.

### 1.4.3. Многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений XMCQDPT2

Метод XMCQDPT2 [90] представляет собой многоконфигурационную мультиреференсную квазивырожденную теорию возмущений второго порядка, которая является усовершенствованной версией (X – extended) метода MCQDPT2, предложенного Накано [91].

XMCQDPT2 представляет собой эффективный метод учета динамической корреляции, использующий в качестве референса многоконфигурационные функции, получаемые из многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF). Так, наиболее значимые для рассматриваемой задачи многоконфигурационные функции CASSCF порождают модельное пространство  $P$ . Поправки по теории возмущений учитывают взаимодействия функций из модельного пространства с ортогональным дополнением  $P$  до всего активного пространства (далее  $O$ ; эти поправки возникают лишь в высших порядках теории), а также с возбуждениями вне активного пространства ( $R$ ), к которым относятся все одно- и двукратные возбуждения относительно всех конфигураций, входящих в волновые функции из модельного пространства.

Полный гамильтониан  $H$  распадается на невозмущенную часть  $H_0$  и возмущение  $V$ .  $H_0$  можно выбрать в виде одноэлектронного оператора (с суммированием по координатам всех электронов), сходного по структуре с фокианом, вводимого таким образом, чтобы в нулевом порядке состояния из  $P$  не взаимодействовали не только с возбуждениями из  $R$ , но и с состояниями из  $O$ . Это позволяет произвести в  $P$  поворот к новому промежуточному базису состояний, в котором  $H_0$  становится диагональным. При этом поправки второго порядка корректно преобразуются к новому базису таким же вращением. В данной процедуре и состоит различие между XMCQDPT2 и исходной теорией MCQDPT2, в которой не была правильно учтена недиагональность используемого  $H_0$  на модельном пространстве.

Следуя принципам теории возмущений Ван-Флека, необходимо отыскать такое преобразование подобия гамильтониана  $\tilde{H} = U^+ H U$ , которое обнулило бы его внедиагональные блоки, отвечающие за взаимодействие между  $P$  и  $Q$ , причём некоторая произвольность выбора матрицы этого преобразования  $U$  позволяет для удобства взять её

унитарной. В результате останется лишь диагонализировать  $\tilde{H}$  в модельном пространстве  $P$ . Раскладывая  $U$  и  $\tilde{H}$  в ряды по параметру возмущения и требуя унитарности  $U$  и равенства нулю внедиагональных блоков  $\tilde{H}$  вплоть до нужного порядка теории возмущений, можно получить рабочие уравнения, сводимые к обширным суммам по вкладам от различных возбуждений. Эти вклады можно выразить через соответствующие одно- и двухэлектронные интегралы и собственные значения одноэлектронного оператора, лежащего в основе  $H_0$ . Обычно необходимо также вводить эмпирические сдвиги для часто возникающих малых энергетических знаменателей, связанных с т.н. вторгающимися состояниями.

В первом порядке теории собственные значения эффективного гамильтониана  $\tilde{H}$  совпадают с исходными энергиями МКССП. Во втором порядке у матрицы  $\tilde{H}$  в пространстве  $P$  появляются как диагональные, так и внедиагональные поправки, и энергии состояний XMCQDPT2 получают в результате диагонализации получаемой возмущённой матрицы. В этом состоит отличие от теорий типа MR-PT2, рассматривающих только диагональные поправки и игнорирующих, таким образом, взаимодействия возмущённых состояний.

XMCQDPT2 и теории аналогичного класса представляют собой гораздо более дешёвый способ учёта динамической электронной корреляции по сравнению с учитывающим тот же круг возбуждений мультиреференсным методом конфигурационного взаимодействия. Конечно, затраты ресурсов на расчёт возбуждённых состояний с помощью теории возмущений весьма значительно превосходят метод TDDFT, однако при этом может быть достигнута существенно более высокая надёжность результатов при отсутствии сложностей для случаев существенной статической электронной корреляции и при возможности рассмотрения особенностей динамической корреляции в явном, а не опосредуемом структурой обменно-корреляционного функционала виде.

## 2. Экспериментальная часть

Стационарные спектры поглощения, а также спектры поглощения с фемтосекундной разверткой, были предоставлены коллегами из Гумбольдтовского университета г. Берлина, Германия

Исследуемые бифенилы чистотой 99% были приобретены у группы компаний Мерк и исследовались без дополнительной очистки. Стационарные спектры поглощения были зарегистрированы при комнатной температуре на приборе Cary 300 UV-Vis (Varian) с шагом 0.02 нм. *Транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиен чистотой 99% был приобретен у компании Флюка, и исследовался без дополнительной очистки. *Цис,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиен был получен фотохимически, облучением раствора *транс,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена в *n*-гексане ртутной лампой в диапазоне 275–375 нм (фильтр FGUV11, Thorlabs). Было получено около 0.4 г *цис,транс*-1,4-дифенил-1,3-бутадиена, который был очищен хроматографически до 99% чистоты и хранился при температуре –18°C. *Цис,цис*-1,4-дифенил-1,3-бутадиен был синтезирован, как описано в работах [64, 92]. Чистота образцов была проверена сравнением со спектрами поглощения, представленными на Рис. 34.

Установка для получения разностных спектров поглощения с фемтосекундным временным разрешением подробно описана в работе [93]. Ее принципиальная схема представлена на Рис. 3. Титан-сапфировая лазерная система генерирует с частотой 1 кГц импульсы, характеризующиеся длиной волны около 800 нм и шириной 30 фс. Они используются для генерации как импульсов накачки с мощностью около 0.6 мкДж, так и широкополосных фазово-модулированных зондирующих импульсов (т.н. суперконтинуума) с диапазоном длин волн до 270-1000 нм и мощностью около 20 мкДж. В качестве импульса накачки может быть использована как непосредственно вторая или третья гармоника титан-сапфировой системы, так и импульсы с другими частотами, получаемые с помощью оптических параметрических усилителей. Для генерации суперконтинуума исходный импульс фокусируют на флюоритовую пластину толщиной 1 мм.

Переменную задержку зондирующего импульса относительно импульса накачки в пределах до 2 нс осуществляют с помощью подвижной системы зеркал, регулирующих длину оптического пути. Спектр полученного суперконтинуума может быть сглажен с

помощью фильтра, представляющего собой проточную ячейку с окнами из плавленного кварца, содержащую краситель. После прохождения фильтра зондирующий импульс разделяют на две части, одну из которых фокусируют на проточной ячейке с образцом, также с окнами из плавленного кварца, а другую используют в качестве опорного сигнала. Спектр импульса, провзаимодействовавшего с образцом, и спектр опорного сигнала регистрируют с помощью спектрографов с диодно-матричными детекторами. В итоге регистрируют разностный спектр поглощения для образца, предварительно подвергнутого действию импульса накачки, и для невозмущенного образца. Для этого спектры зондирующего импульса, прошедшего через образец, предварительно подвергнутый или не подвергнутый воздействию импульса накачки, относят к соответствующим спектрам опорной части зондирующего импульса.

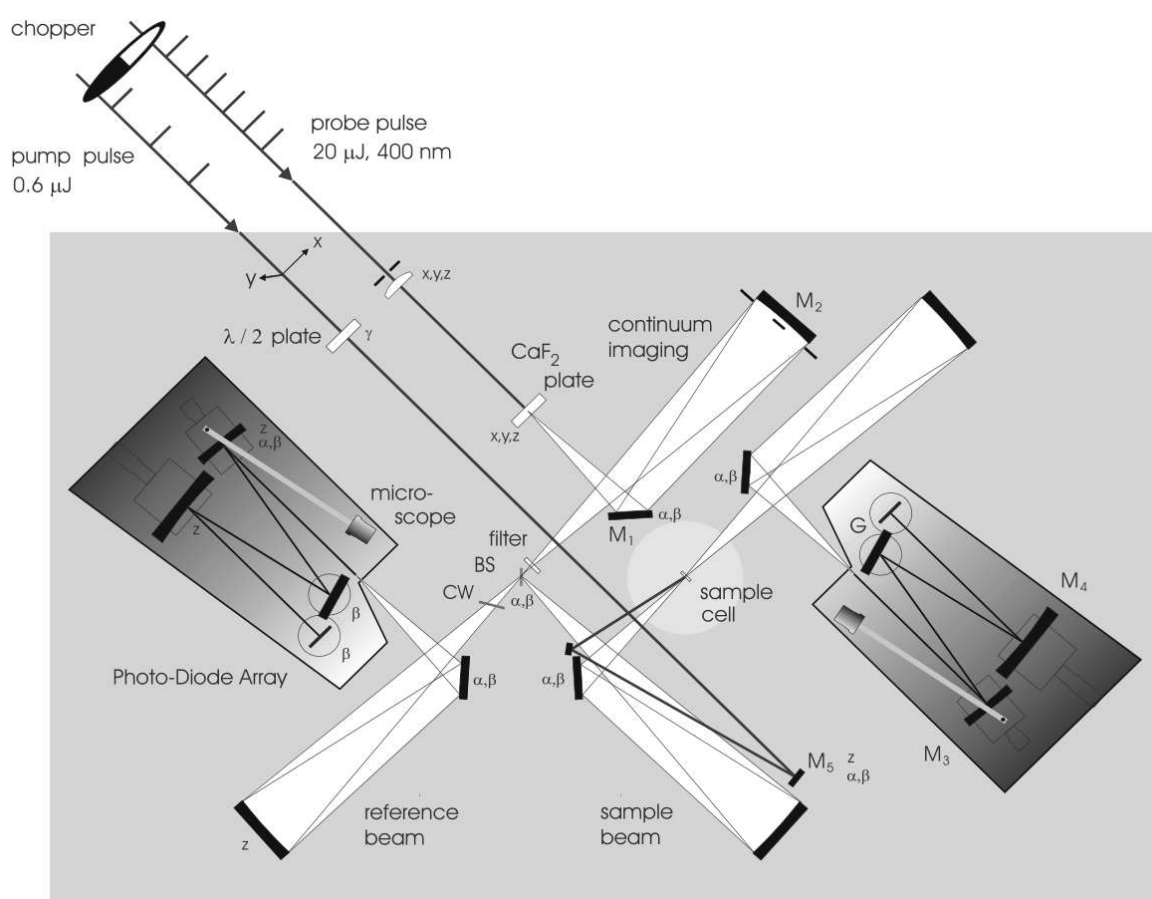


Рис. 3. Установка для получения разностных спектров поглощения с фемтосекундным временным разрешением.

Спектры поглощения с фемтосекундной разверткой исследуемых биарильных систем регистрировали при комнатной температуре, с поляризацией зондирующего импульса под магическим углом по отношению к импульсу накачки для нивелировки эффектов вращательной диффузии, а также с параллельной и перпендикулярной ориентацией поляризации импульсов. Спектры регистрировали в диапазоне 275–690 нм,

усредняя сигнал по 10-20 проходам временного интервала измерений. Использовали по 30 мл прокачиваемых через проточную кювету растворов исследуемых соединений с концентрацией ~1 мг/мл для бифенилов, 0.4 мг/мл для *транс,транс*-DPB и 1.2 мг/мл *цис,транс*- и *цис,цис*-DPB. Концентрации были подобраны исходя из того, чтобы оптическая плотность при длине волны возбуждения не превышала 0.6. Импульсы накачки и зондирования, пересекающиеся под углом 15°, фокусировали в одну точку на кювете с размером пятна около 0.2 мм.

### 3. Расчетная часть

Расчетные исследования проводились с использованием программного пакета Firefly версии 8.2.1 [94], частично основанной на программном пакете GAMESS(US) [95], а также программного пакета ORCA [96, 97].

Описание основных состояний бифенилов, 1,2-ди(3-фурил)этиленов, а также 1,4-дифенил-1,3-бутадиена проводилось методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE0 [85], а в качестве базисного набора был выбран Def2-TZVPP [98].

Возбужденные состояния описывались методом XMCQDPT2 [90] с использованием подхода с разложением единицы (RI) [99, 100] и базисным набором Def2-TZVPP. В методе XMCQDPT2 для устранения вторгающихся состояний использовали стандартное значение параметра сдвига знаменателей, равное 0.02 а.е. Активные пространства для рассматриваемых в работе молекул приведены на Рис. 4.

Активное пространство для молекулы бифенила (12e, 12o) включало все  $\pi$ -орбитали, причем использовалось усреднение матрицы плотности по пяти нижним корням KB, а модельное пространство XMCQDPT2 состояло из 24 синглетных состояний.

При рассмотрении 1,2-ди(3-фурил)этиленов использовалось активное пространство (14e,12o) и усреднение матрицы плотности по семи состояниям для учета существенных вкладов в состояние  $S_1$  во всех точках поверхности потенциальной энергии, а модельное пространство XMCQDPT2 было выбрано состоящим из 16 состояний. Из активного пространства были исключены две наивысшие по энергии вакантные  $\pi$ -орбитали, не вносящие существенный вклад в рассматриваемые состояния.

Для описания возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена поправки по теории возмущений применялись к модельному пространству из двенадцати синглетных состояний CASSCF(12e,12o)/Def2-TZVPP, полученных с усреднением матрицы плотности по пяти низшим состояниям, чтобы учесть существенные вклады в состояния  $S_1$  и  $S_2$ .

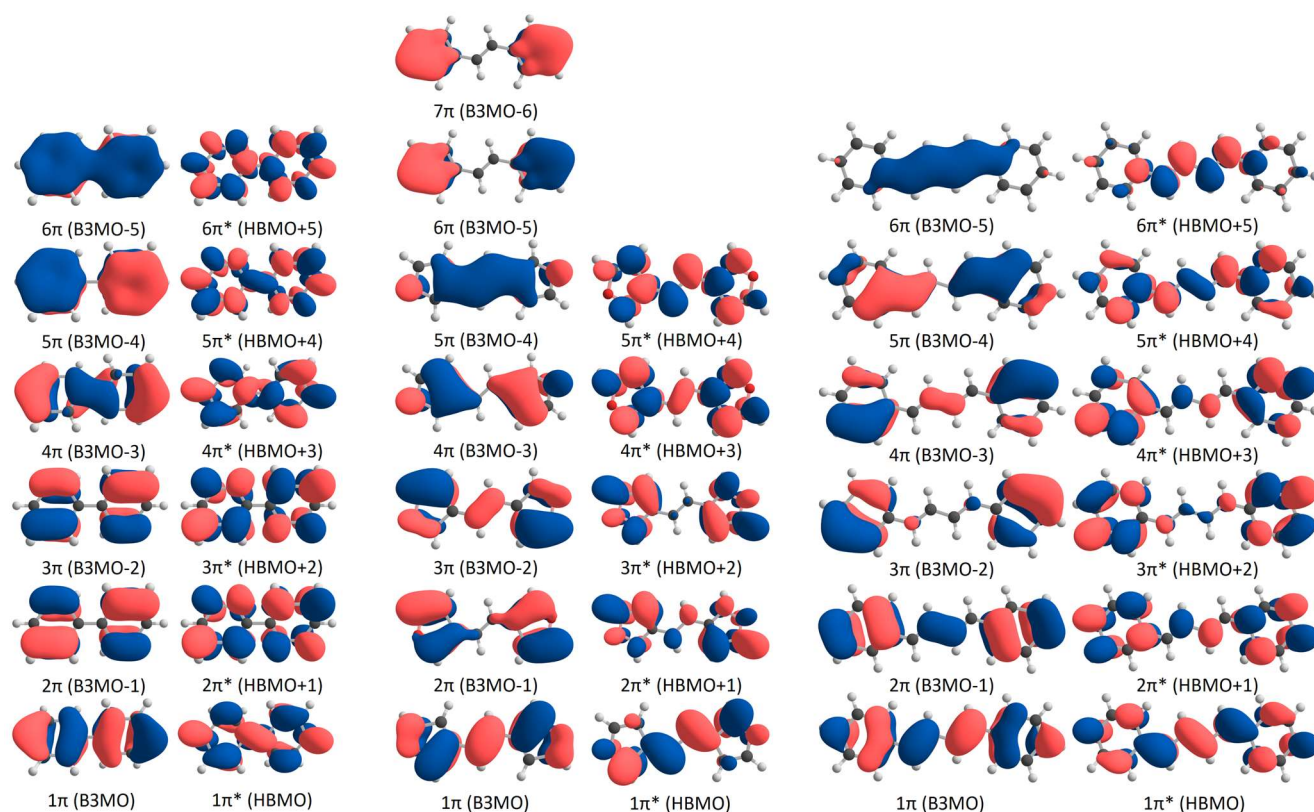


Рис. 4. Активные пространства рассматриваемых биарильных систем. Слева направо: активное пространство бифенилов, активное пространство 1,2-ди(3-фурил)этиленов, активное пространство 1,4-дифенил-1,3-бутадиена.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Фотохимия бифенила и его фторпроизводных

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [101]<sup>1</sup>.

В данной работе исследовалась структура первых трех синглетных возбужденных состояний бифенила и его фторированных производных, а также влияние симметричного фторирования на фотохимическое поведение и взаимное расположение возбужденных состояний.

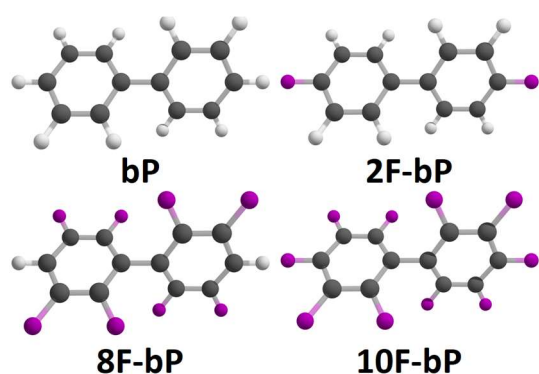


Рис. 5. Структуры исследуемых в данной работе бифенилов. Темно-серым цветом обозначены атомы углерода, светло-серым – атомы водорода, фиолетовым – атомы фтора.

Структуры исследованных бифенилов – незамещенного бифенила (bP), 4,4'-дифторбифенила (2F-bP), 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенила (8F-bP) и перфторбифенила (10F-bP) приведены на Рис. 5.

#### 4.1.1. Экспериментальная часть – спектроскопия бифенила и его фторпроизводных

На Рис. 6 показаны нормированные стационарные спектры поглощения и вынужденного испускания (SE) бифенила, 2F-bP, 8F-bP и 10F-bP в *n*-гексане и ацетонитриле. Как видно из рисунка, влияние полярности растворителя на положение полос поглощения весьма незначительно. В спектрах вынужденного испускания bP и 2F-bP отсутствует сольватохромный сдвиг, однако в 8F-bP спектр вынужденного испускания в ацетонитриле смещается в красную область примерно на 400 см<sup>-1</sup>, а в 10F-bP – уже на примерно 1000 см<sup>-1</sup>. Эти сольватохромные проявления ясно указывают на полярность релаксированного состояния S<sub>1</sub> в сильно фторированных молекулах. Кроме того, стоит отметить значительное уширение и красное смещение максимума испускания в 10F-bP по сравнению с остальными тремя соединениями.

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – P. 22067–22077. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Сударьковой С. М. составляет 50%.

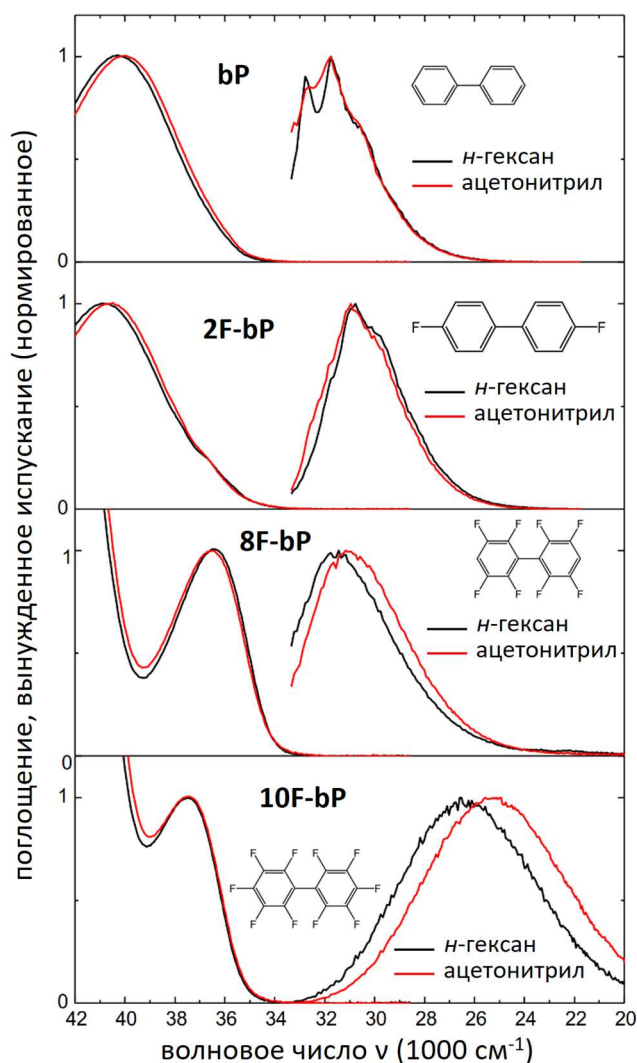


Рис. 6. Спектры поглощения и вынужденного испускания бифенила и его фторпроизводных в *n*-гексане и ацетонитриле.

В спектрах поглощения на Рис. 6 возбуждение в состояние  $^1B_1$  приводит к появлению интенсивной полосы с максимумом около  $40100\text{ см}^{-1}$  в незамещенном bP и  $40800\text{ см}^{-1}$  в 2F-bP, в то время как более слабые полосы поглощения, связанные с парой состояний  $^1B_2+^1B_3$  [32], проявляются в виде слабозначимого плеча (около  $36800\text{ см}^{-1}$  в спектре 2F-bP). В 8F-bP и 10F-bP полоса, соответствующая состоянию  $^1B_1$ , смещена в синюю область, и на Рис. 6 показан только ее фронт, наблюдаемый от  $\approx 39000\text{ см}^{-1}$ , тогда как полоса  $^1B_2+^1B_3$  уже достаточно хорошо разрешена и имеет максимум около  $36500\text{ см}^{-1}$  в 8F-bP и около  $37500\text{ см}^{-1}$  в 10F-bP. Стоит еще раз отметить, что полоса поглощения не демонстрирует эффект сольватохромного сдвига в отличие от полосы вынужденного испускания.

Аналогичное сольватохромное поведение в релаксированном возбужденном состоянии демонстрируют глубокофторированные стильбены – аналоги 8F-bP и 10F-bP – 2,3,5,6,2',3',5',6'-октафторстильбен и 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-декафторстильбен [45]. Квантово-химические исследования стильбенов продемонстрировали образование цвиттер-ионного состояния за счет псевдо-ян-теллеровского взаимодействия квазивырожденной пары состояний, весьма похожей на пару  $^1B_2+^1B_3$  в бифенилах. Однако наиболее выраженный сольватохромный сдвиг в стильбенах проявляется именно в октафторированной молекуле. Таким образом, более выраженный сольватохромизм в 10F-bP по сравнению с 8F-bP, вместе с уширением и красным смещением полосы вынужденного испускания, указывает на участие дополнительных координат нарушения симметрии.

Спектры поглощения с фемтосекундной развёрткой предоставляют дополнительные данные о поведении бифенилов в возбужденном состоянии. На Рис. 7 представлена временная развертка спектра поглощения незамещенного bP при длине волны возбуждения 267 нм.

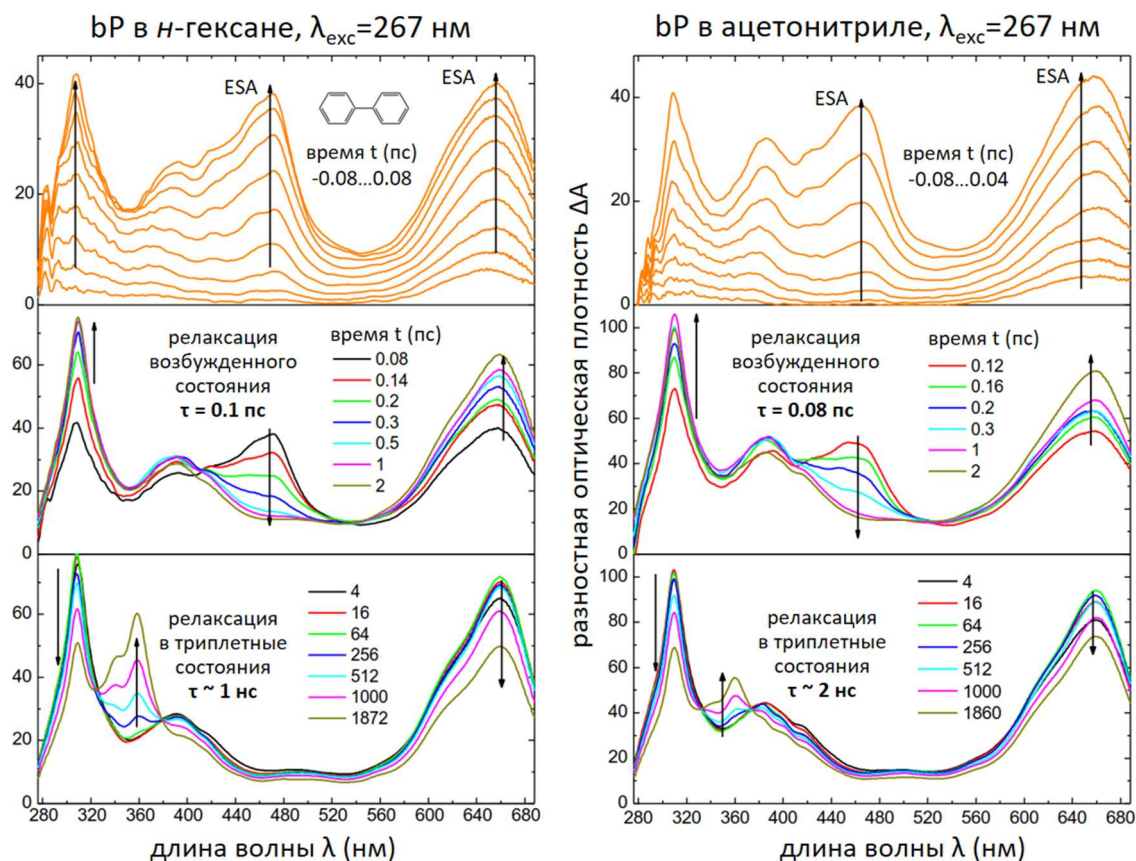


Рис. 7. Временная развертка спектра поглощения бифенила в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 267 нм.

При фотовозбуждении изначально происходит заселение ансамбля низших синглетных состояний с преобладанием состояния  $^1B_1$ , т.е.  $S_3$ , характеризующегося существенно более высокой силой перехода. В течение 0.1 пс исходный спектр поглощения меняет форму; полосы поглощения в возбужденном состоянии (ESA) при 300–340 нм и 600–680 нм становятся более интенсивными за счет затухающей полосы при 440–520 нм. Такое изменение может быть связано с релаксацией в состояние  $S_1$ . Дальнейшая эволюция уже в наносекундном временном масштабе, вероятно, связана с релаксацией через триплетные состояния. Аналогичные процессы происходят в 2F-bP (Рис. 8).

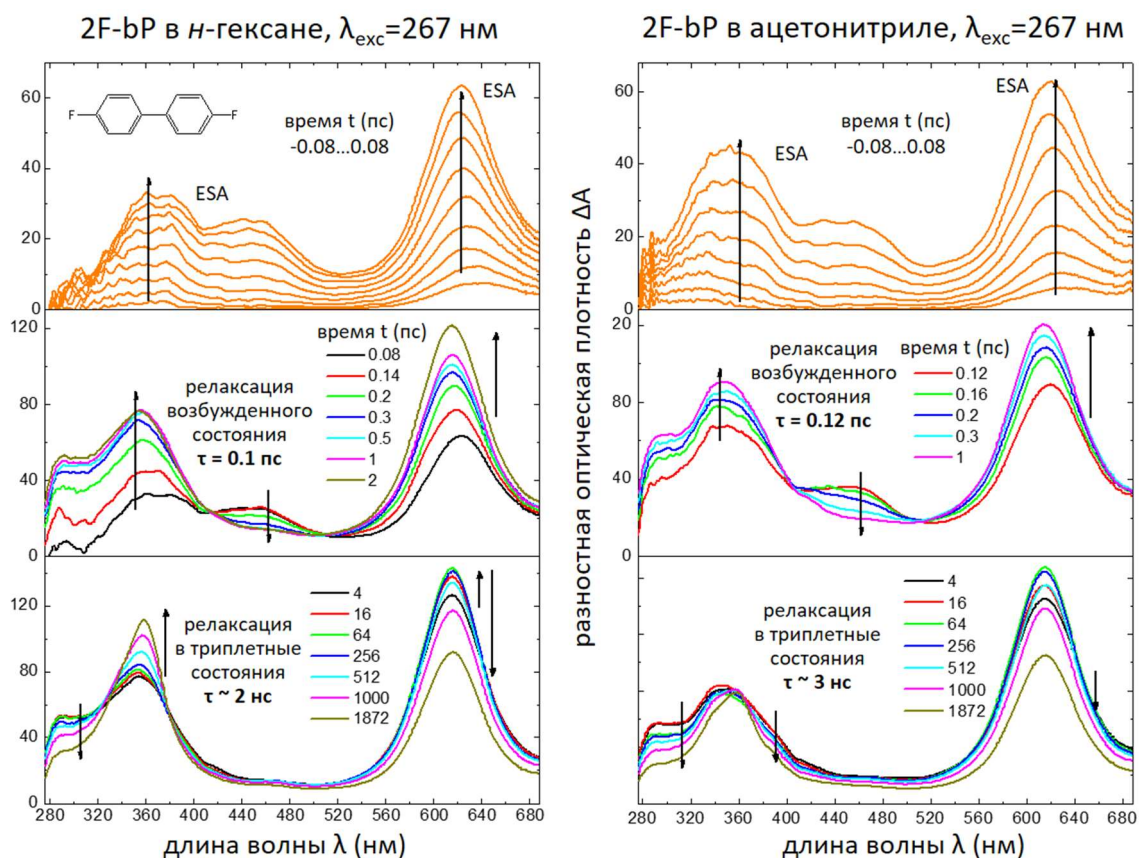


Рис. 8. Временная развёртка спектра поглощения 2F-bP в н-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 267 нм.

В 8F-bP (Рис. 9) и 10F-bP (Рис. 10) возбуждение при 267 нм приводит к уже заселению пары состояний  $^1B_2 + ^1B_3$ , т.е.  $S_1 + S_2$ , но не сдвинутого в более коротковолновую область  $S_3$ . Следовательно, их сверхбыстрая эволюция в масштабе времени  $\sim 0.1$  пс, которая заключается в релаксации первоначально формирующихся полос, а не в смещении какой-либо из них, связана с формированием полярного возбужденного состояния посредством взаимодействия между  $S_1$  и  $S_2$ .

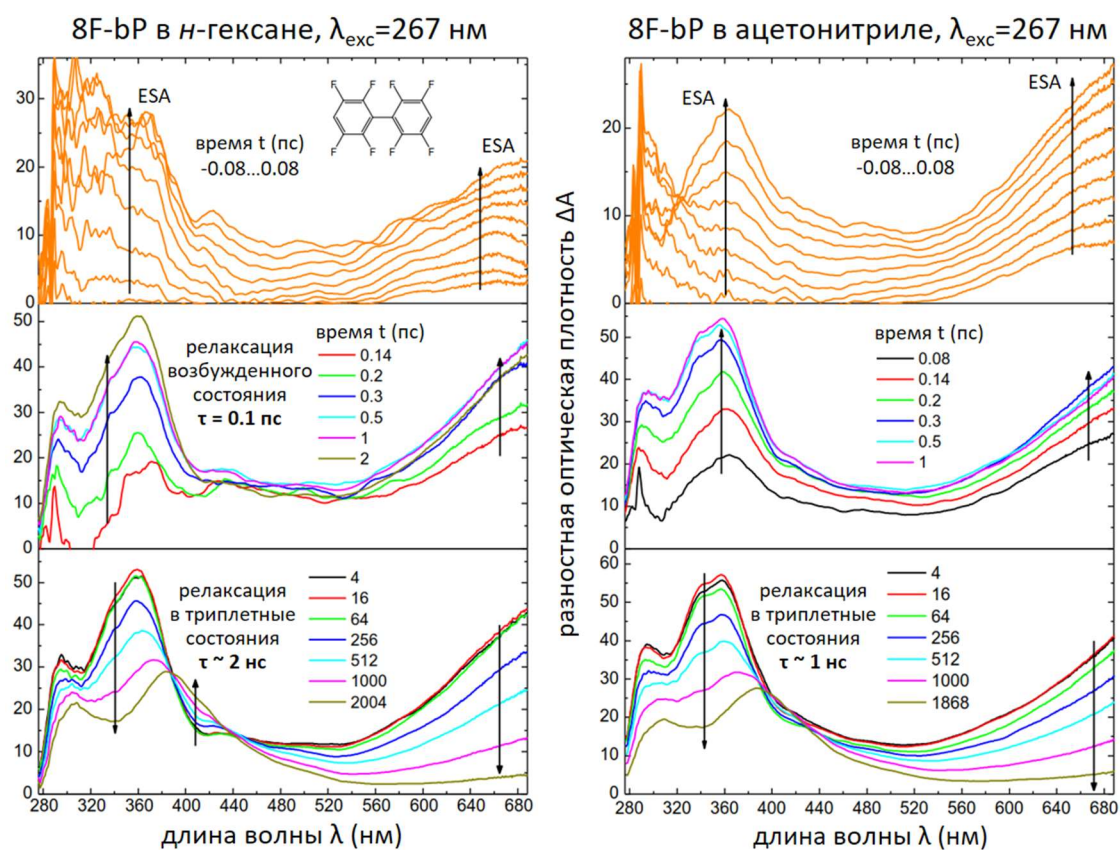


Рис. 9. Временная развёртка спектра поглощения 8F-bP в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 267 нм.

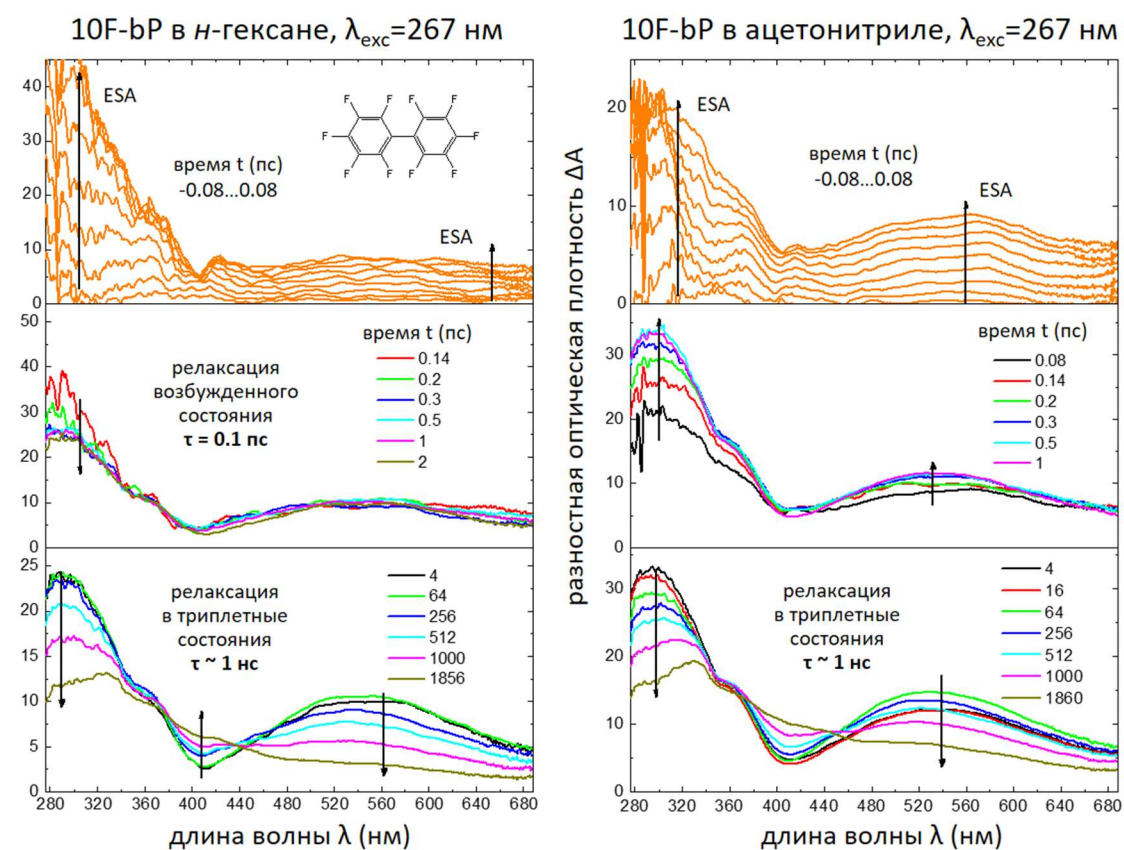


Рис. 10. Временная развёртка спектра поглощения 10F-bP в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 267 нм.

Детальный анализ спектральной кинетики позволяет понять особенности спектра вынужденного испускания 10F-bP (Рис. 11). В первые 1–2 пс наблюдаются затухающие колебания с частотой 80–85 см<sup>-1</sup>. Ранее подобные осцилляции наблюдались в глубоко фторированных бензолах, особенно в пентафторбензоле, и были объяснены эффектами вибронной когерентности, связанной с координатой выхода атома фтора из плоскости в состоянии S<sub>1</sub> [102-104]. Представленные ниже результаты квантово-химических расчетов возбужденных состояний молекулы 10F-bP, подтверждают объяснение осцилляций и других эффектов в спектре вынужденного испускания потерей планарности фенильного кольца.

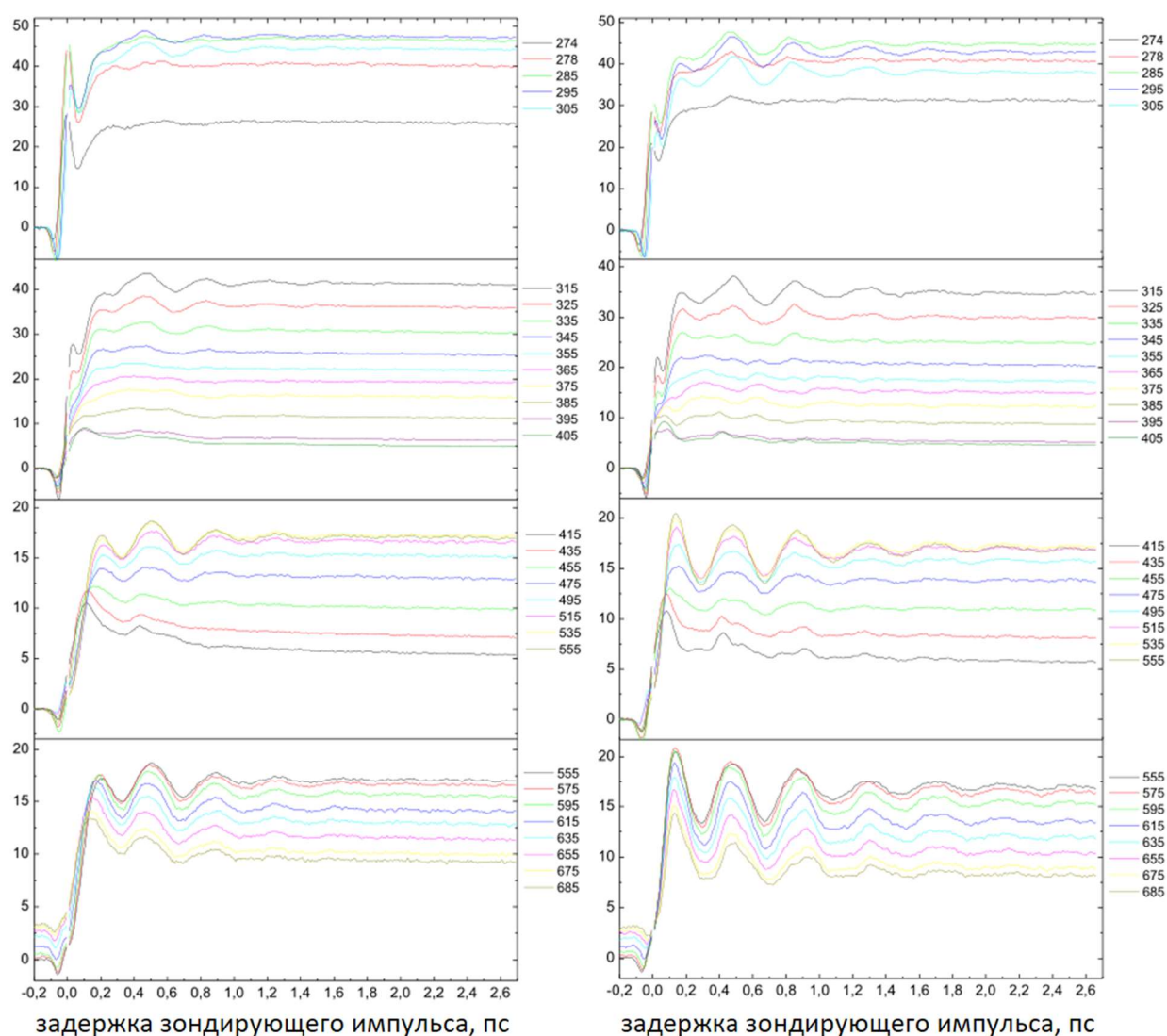


Рис. 11. Временные зависимости интенсивности разностных спектров поглощения 10F-bP на разных длинах волн.

#### 4.1.2. Влияние фторирования на граничные орбитали бифенила

Для рассмотрения деталей фотохимического поведения бифенила, а также обсуждения влияния фторирования на его фотохимические свойства, сначала необходимо обратиться к локализации и взаимному расположению его граничных орбиталей, непосредственно участвующих в формировании исследуемых возбужденных состояний, а также к изменению относительного расположения граничных орбиталей в случае функционализации атомами фтора.

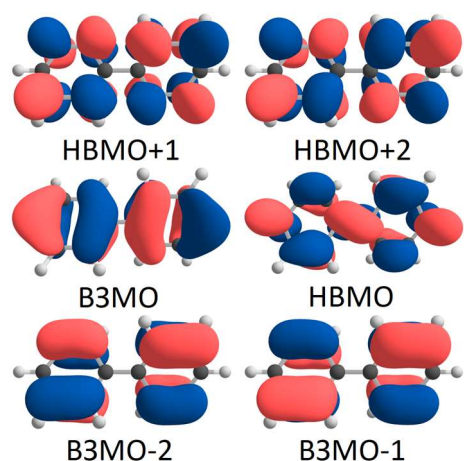


Рис. 12. Ключевые граничные орбитали бифенила, PBE0/Def2-TZVPP.

Форма ключевых граничных орбиталей незамещенного бифенила представлена на Рис. 12. В незамещенном бР имеется квазивырожденная пара орбиталей разной симметрии:  $VMO-2(b_1)/VMO-1(a)$ . Обе эти орбитали локализованы в положениях 2,3,5 и 6 фенильных колец, а через атомы, лежащие на длинной оси  $C_2$  проходит одна из их узловых поверхностей. Кроме того, в бР есть и квазивырожденная пара вакантных орбиталей разной симметрии  $HOMO+1(b_1)/HOMO+2(a)$ ,

также с одной из узловых поверхностей, проходящих через атомы длинной оси  $C_2$ . В лежащие между этими парами  $VMO$  и  $HOMO$  вносят вклад все атомы углерода. Стоит отметить, что полуканонические граничные орбитали бифенилов, полученные с помощью многоконфигурационного метода CASSCF, качественно совпадают с орбиталями, полученными методом функционала плотности, что позволяет рассматривать любые из них. Кроме того, оба метода демонстрируют сходные тенденции в изменении энергии орбиталей при фторировании. При этом, однако, результаты метода функционала плотности, полученные с помощью таких обменно-корреляционных функционалов, как PBE0, имеют преимущество перед CASSCF, заключающееся в более осмысленных величинах кон-шэмовских энергий вакантных  $\pi$ -орбиталей (т.е.  $\pi^*$ ). Поэтому в дальнейшем, если не оговорено иное, мы будем рассматривать орбитали, полученные методом функционала плотности с использованием функционала PBE0.

Очевидно, что фторирование, как и любая другая химическая функционализация, способно изменять энергии граничных орбиталей. Однако важно, что фторирование бифенила изменяет их неравномерно, в результате чего может меняться уже порядок орбиталей в шкале энергий. В связи с этим, здесь и далее граничные орбитали будут

обозначаться согласно их порядку не в той или иной рассматриваемой молекуле, а в нефторированном бифениле, т.е. на основании соответствия их формы орбиталям бифенила, представленным на Рис. 12.

В Табл. 1 приведены энергии граничных орбиталей для всего ряда бифенилов, полученные с помощью PBE0/Def2-TZVPP. Величины орбитальных энергий будут, конечно, зависеть от выбора конкретного обменно-корреляционного функционала, в основном – от включенного в него количества точного хартри-фоковского обмена (особенно для вакантных орбиталей), однако можно ожидать, что общие в изменении относительных орбитальных энергий будут сохраняться. Зависимость энергий граничных орбиталей от выбора обменно-корреляционного функционала будет также рассмотрена ниже в разделе 4.1.5.

Табл. 1. Энергии ключевых граничных орбиталей (в эВ) в рассматриваемых молекулах бифенила, полученные на уровне PBE0/Def2-TZVPP. Обозначения орбиталей соответствуют их форме, представленной на Рис. 12, т.е. их порядку в незамещенном bP, но не в каждой конкретной молекуле.

|               | Энергия, эВ |       |       |        |
|---------------|-------------|-------|-------|--------|
|               | bP          | 2F-bP | 8F-bP | 10F-bP |
| <b>HВМО+2</b> | -0.19       | -0.60 | -0.56 | -0.90  |
| <b>HВМО+1</b> | -0.31       | -0.72 | -0.40 | -0.74  |
| <b>HВМО</b>   | -0.91       | -0.95 | -1.78 | -1.77  |
| <b>ВЗМО</b>   | -6.60       | -6.61 | -7.86 | -7.80  |
| <b>ВЗМО–1</b> | -7.34       | -7.76 | -7.52 | -7.85  |
| <b>ВЗМО–2</b> | -7.36       | -7.77 | -7.50 | -7.83  |

Замещение атомами фтора в положение 4,4' в случае 2F-bP приводит к стабилизации пар ВЗМО–1/ВЗМО–2 (примерно на 0.4 эВ) и HВМО+1/HВМО+2 (примерно на 0.3 эВ) по сравнению с незамещенным бифенилом. В то же время, энергии ВЗМО и HВМО и, соответственно, зазор между ними остаются неизменными. Напротив, при переходе к симметричному фторированию во все положения, кроме 4,4' (случай 8F-bP), наблюдается существенное понижение энергии ВЗМО и HВМО (примерно на 1.2 эВ и 0.9 эВ, соответственно), тогда как энергии квазивырожденной пары ВЗМО–1/ВЗМО–2 претерпевают лишь незначительное понижение. Это приводит к изменению порядка занятых граничных орбиталей, и квазивырожденная пара орбиталей ВЗМО–1/ВЗМО–2 оказывается теперь выше по энергии, чем ВЗМО. Ранее такая перестановка граничных орбиталей вследствие глубокого фторирования была показана на примере стильбена [45]. Кроме того, наблюдается слабый эффект, состоящий в том, что орбитали ВЗМО–1 и

ВЗМО–2 меняются местами, как и орбитали квазивырожденной пары НВМО+1/НВМО+2. Это является следствием очевидной зависимости особенностей слабого взаимодействия между принадлежащими разным фенильным циклам фрагментов соответствующих орбиталей в зависимости от величины двугранного угла между циклами [105], который в случае bP и 2F-bP равен примерно 40°, а в случае 8F-bP – примерно 60°. Кроме того, в 8F-bP истинной орбиталью НВМО+1 в порядке орбитальных энергий становится не представленная на Рис. 12 орбиталь, которая соответствует НВМО+3 в незамещенном бифениле. Мы не рассматриваем ее, поскольку она, как выясняется, не вносит вклад в нижние возбужденные состояния молекулы.

В полностью фторированном бифениле имеет место объединение мотивов фторирования 2F-bP и 8F-bP, и, соответственно, суперпозиция наблюдаемых в них эффектов. Имеет место практическое совпадение энергий квазивырожденной пары ВЗМО–1/ВЗМО–2 и энергии ВЗМО, а порядок орбиталей в парах ВЗМО–1/ВЗМО–2 и НВМО+1/НВМО+2 аналогичен 8F-bP. Как и при сравнении bP и 2F-bP, энергия ВЗМО и НВМО в 10-bP практически не меняется по отношению к 8F-bP.

Рассмотренной зависимости энергии граничных орбиталей от фторирования можно предложить качественное объяснение, основанное на взаимодействии двух противоположных вкладов. С одной стороны, электроноакцепторный эффект атомов фтора обычно понижает энергию всех  $\pi$ -орбиталей. С другой стороны, имеет место отталкивание между неподеленными парами атомов фтора и электронной плотностью  $\pi$ -орбиталей, которое приводит к повышению энергии  $\pi$ -орбиталей. Величина этого эффекта отталкивания зависит от особенностей локализации каждой рассматриваемой  $\pi$ -орбитали. Очевидно, что он должен проявляться наиболее существенно для тех орбиталей, которые в большей степени локализованы во фторированных положениях. Так, например, наиболее сильный эффект отталкивания в случае ВЗМО и НВМО должен проявляться при фторировании в положения 4,4', и он, по-видимому, почти полностью компенсируется общим электроноакцепторным эффектом. Это проявляется в слабом влиянии фторирования в эти положения на величины энергий ВЗМО и НВМО при сравнении 2F-bP с bP и 10F-bP с 8F-bP. Напротив, пары ВЗМО–1/–2 и НВМО+1/+2, имеющие незначительную плотность в положении 4, стабилизируются при фторировании в эти положения на 0.3–0.4 эВ вследствие отсутствия эффекта отталкивания. Иначе проявляется влияние фторирования в положения 2, 3, 5 и 6. Энергия квазивырожденных

пар ВЗМО–1/–2 и НВМО+1/+2 понижается в этом случае в меньшей степени, зато имеет место существенное (на 0.9–1.2 эВ) понижение энергии ВЗМО и НВМО, у которых на положения 2, 3, 5 и 6 приходится менее существенная доля их плотности.

### 4.1.3. Влияние фторирования на вертикальные возбуждения бифенила

Энергии вертикального возбуждения в состояния  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ , полученные методом ХМCQDPT2, для бифенила и его фторированных производных, а также соответствующая структура возбуждений и силы осцилляторов переходов представлены в Табл. 2. Обозначения орбиталей даны в соответствии с обозначениями, представленными на Рис. 12. Экспериментальные значения энергий возбуждения  $E_{\text{exp}}$  здесь и далее приведены на основе данных настоящей работы (разд. 4.1.1) и литературных данных [1, 5]. Как видно из Табл. 2, основные вклады в состояния  $S_1$  и  $S_2$  зависят от характера фторирования. Так, в 8F-bP и 10F-bP состояния  $S_1$  и  $S_2$  в основном порождаются переходами ВЗМО–1/–2→НВМО, в то время как в незамещенном bP так же имеется сопоставимая по процентному вкладу примесь переходов ВЗМО→НВМО+1/+2, а в 2F-bP переходы ВЗМО→НВМО+1/+2 становятся преобладающими. Эти наблюдения хорошо коррелируют с данными Табл. 1.

Табл. 2. Энергии вертикальных переходов (в эВ), силы осцилляторов (даны в скобках) и основные вклады (более 15% по весу) для трех нижних возбужденных состояний в бифенилах, рассчитанные с использованием ХМCQDPT2/Def2-TZVPP. Орбитали ВЗМО и НВМО обозначены аббревиатурами «H» и «L» соответственно.

|               | $E_{\text{calc}}(f_{oi})$<br>после оптимизации<br>PBE0/Def2-TZVPP | $E_{\text{calc}}(f_{oi})$<br>после оптимизации<br>ХМCQDPT2/Def2-TZVPP | $E_{\text{exp}}$ | Преобладающие<br>вклады<br>возбуждений |
|---------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|
| <b>bP</b>     |                                                                   |                                                                       |                  |                                        |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.61 (0.00)                                                       | 4.50 (0.00)                                                           | ~4.5             | H–1→L, H→L+1                           |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.66 (0.00)                                                       | 4.56 (0.00)                                                           |                  | H–2→L, H→L+2                           |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.03 (0.76)                                                       | 4.95 (0.73)                                                           | 5.00             | H→L                                    |
| <b>2F-bP</b>  |                                                                   |                                                                       |                  |                                        |
| $S_1 (^1B_2)$ | 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                                    |
| <b>8F-bP</b>  |                                                                   |                                                                       |                  |                                        |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.59 (0.02)                                                       | 4.51 (0.02)                                                           | 4.52             | H–1→L                                  |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.60 (0.05)                                                       | 4.52 (0.04)                                                           |                  | H–2→L                                  |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.65 (0.74)                                                       | 5.58 (0.73)                                                           | ~5.42            | H→L                                    |
| <b>10F-bP</b> |                                                                   |                                                                       |                  |                                        |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.72 (0.02)                                                       | 4.63 (0.01)                                                           | 4.65             | H–1→L                                  |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.72 (0.01)                                                       | 4.64 (0.00)                                                           |                  | H–2→L                                  |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.68 (0.72)                                                       | 5.62 (0.70)                                                           | ~5.45            | H→L                                    |

Действительно, разница в энергии между орбиталями ВЗМО–1/–2 и НВМО увеличивается в порядке  $2F-bP > bP > 10F-bP > 8F-bP$ , в то время как разница в энергии между ВЗМО и НВМО+1/+2 меняется прямо противоположным образом.

Разница в энергиях вертикального возбуждения в состоянии  $S_1$  и  $S_2$  не превышает 0.1 эВ для всего ряда рассматриваемых бифенилов, и фторирование почти не влияет на величины энергий возбуждения в эти состояния. Как видно из Табл. 2, предсказания ХМСQDPT2 для состояний  $S_1$  и  $S_2$  хорошо согласуются с экспериментальными данными: так, отклонение от экспериментальных величин находится в пределах 0.1 эВ, а величина синего смещения соответствующей полосы поглощения в 10F-bP по отношению к 8F-bP, где эти полосы разрешены, воспроизводится очень точно. Вертикальное возбуждение в состояние  $S_3$  для всего ряда бифенилов порождается переходом ВЗМО→НВМО, который характеризуется гораздо большей силой осциллятора,  $f_{03} \approx 0.7$  для каждого из соединений. В данном случае фторирование в определенные положения фенильных колец оказывает существенное влияние на энергию возбуждения. Так, симметричное фторирование в положения 4 обоих колец почти не изменяет энергию возбуждения, в то время как фторирование в положения 2, 3, 5, 6 фенильных колец увеличивает энергию возбуждения на примерно 0.6 эВ.

Рассматривая величины вертикальных энергий возбуждения в состояние  $S_3$  из геометрий основного состояния, полученных на уровне PBE0/Def2-TZVPP, представленные в первом столбце Табл. 2, можно видеть, что для bP и 2F-bP рассчитанные энергии хорошо согласуются с данными эксперимента в *n*-гексане, и отклонение составляет менее 0.1 эВ. Однако для глубоко фторированных 8F-bP и 10F-bP рассчитанная энергия возбуждения примерно на 0.25 эВ выше пика полосы поглощения (в 10F-bP эта полоса перекрывается с более высокоэнергетическими и ее максимум практически неразличим, однако положение фронта данной полосы почти аналогично таковому в 8F-bP). Одной из причин такого несоответствия могло бы являться примешивание нижележащих ридберговских состояний. Для проверки этой гипотезы были рассчитаны вертикальные энергии возбуждения в 8F-bP с базисными наборами Def2-TZVPPD и aug-cc-pVTZ и включением одной или двух ридберговских орбиталей в активное пространство (при несколько уменьшенных модельных пространствах). Сравнение с результатами, полученными с включением только  $\pi$ -орбиталей в активное пространство и базисным набором Def2-TZVPP, не обнаружило ни качественных

изменений строения нижних возбужденных состояний, ни сколько-нибудь существенного дрейфа их энергий. Таким образом, можно предположить альтернативную причину менее удачного предсказания энергий  $S_3$ , которой может являться недостаточно точное нахождение равновесной величины двугранного угла между фенильными циклами в основном состоянии.

Действительно, получение количественно точного профиля поверхности  $S_0$  по двугранному углу для бифенила [106, 107] и родственных биарильных соединений [107-110] является довольно сложной задачей, которая может потребовать более надежного учета электронной корреляции в сочетании с дополнительно расширенными базисными наборами. При этом, например, пересчет энергий вертикального возбуждения с изменением торсионного угла в 8F-bP от оптимизированного значения около  $60^\circ$  до  $50^\circ$  приводит к понижению рассчитываемой энергии вертикального возбуждения в состояние  $S_3$  до 5.44 эВ, а в состояния  $S_1$  и  $S_2$  – до 4.49 и 4.51 эВ, соответственно, что в целом значительно лучше согласуется с экспериментом. Для дополнительной проверки причины расхождения рассчитанных и экспериментальных энергий возбуждения для состояния  $S_3$  были сопоставлены результаты оптимизации основного состояния для всего ряда рассматриваемых бифенилов методом функционала плотности и методом XMCQDPT2/Def2-TZVPP (см. также Табл. 2). В данном случае модельное пространство содержало лишь единственное основное состояние, т.е. фактически имел место расчет методом MRMP2.

Оказалось, что торсионный угол предсказывается методом функционала плотности и методом теории возмущений практически одинаково (Табл. 3), однако для всего ряда бифенилов оптимизация на уровне PBE0/Def2-TZVPP немного (примерно на 0.01 Å) занижает длины связей C-F и C-C.

Табл. 3. Величины двугранных углов бифенила и его фторированных производных в основном состоянии, полученные оптимизацией методами DFT и XMCQDPT2.

| Двугранный угол, град. | <b>bP</b> | <b>2F-bP</b> | <b>8F-bP</b> | <b>10F-bP</b> |
|------------------------|-----------|--------------|--------------|---------------|
| PBE0/Def2-TZVPP        | 38.4      | 38.2         | 60.1         | 59.5          |
| XMCQDPT2/Def2-TZVPP    | 37.5      | 38.1         | 60.1         | 60.1          |

При расчете энергий нижних вертикальных возбуждений при геометрии, полученной с помощью теории возмущений (Табл. 3), происходит небольшое равномерное понижение всех величин, что в целом улучшает согласие с экспериментом,

однако расхождение для  $S_3$  все еще остается несколько более высоким. Можно предположить, что более надежный расчет двугранного угла во фторированных бифенилах может потребовать уже четырехэкспонентных базисных наборов, что, однако, приведет к весьма значительным расчетным затратам.

#### 4.1.3.1. Зависимость энергий вертикального возбуждения от величины базисного набора для ряда бифенилов

Чтобы проверить, является ли расчетная энергия вертикального перехода стабильной по отношению к размеру базисного набора, были проведены дополнительные расчеты XMCQDPT2 для bP и его фторпроизводных с базисным набором cc-pVTZ, сравнимым по качеству с Def2-TZVPP, и с более широким Def2-QZVPP (Табл. 4).

Табл. 4. Энергии трех нижних вертикальных возбуждений (в эВ) для bP, 2F-bP, 8F-bP и 10F-bP, рассчитанные методом XMCQDPT2 с использованием различных базисных наборов.

|               | Def2-TZVP                    | Def2-TZVPP                   |                                  | cc-pVTZ                      |                                  | Def2-QZVPP                   |                                  |
|---------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
|               | После<br>оптимизации<br>PBE0 | После<br>оптимизации<br>PBE0 | После<br>оптимизации<br>XMCQDPT2 | После<br>оптимизации<br>PBE0 | После<br>оптимизации<br>XMCQDPT2 | После<br>оптимизации<br>PBE0 | После<br>оптимизации<br>XMCQDPT2 |
| <b>bP</b>     |                              |                              |                                  |                              |                                  |                              |                                  |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.61                         | 4.61                         | 4.50                             | 4.54                         | 4.43                             | 4.66                         | 4.55                             |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.66                         | 4.66                         | 4.56                             | 4.60                         | 4.48                             | 4.70                         | 4.60                             |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.04                         | 5.03                         | 4.95                             | 5.07                         | 4.99                             | 5.02                         | 4.94                             |
| <b>2F-bP</b>  |                              |                              |                                  |                              |                                  |                              |                                  |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.49                         | 4.48                         | 4.39                             | 4.42                         | 4.39                             | 4.57                         | 4.47                             |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.58                         | 4.57                         | 4.47                             | 4.28                         | 4.32                             | 4.64                         | 4.54                             |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.12                         | 5.12                         | 5.05                             | 5.14                         | 5.07                             | 5.10                         | 5.03                             |
| <b>8F-bP</b>  |                              |                              |                                  |                              |                                  |                              |                                  |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.59                         | 4.59                         | 4.51                             | 4.58                         | 4.50                             | 4.58                         | 4.51                             |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.60                         | 4.60                         | 4.52                             | 4.58                         | 4.51                             | 4.59                         | 4.51                             |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.65                         | 5.65                         | 5.58                             | 5.66                         | 5.60                             | 5.62                         | 5.56                             |
| <b>10F-bP</b> |                              |                              |                                  |                              |                                  |                              |                                  |
| $S_1 (^1B_2)$ | 4.72                         | 4.72                         | 4.63                             | 4.68                         | 4.60                             | 4.60                         | 4.61                             |
| $S_2 (^1B_3)$ | 4.72                         | 4.72                         | 4.64                             | 4.70                         | 4.62                             | 4.72                         | 4.64                             |
| $S_3 (^1B_1)$ | 5.68                         | 5.68                         | 5.62                             | 5.68                         | 5.62                             | 5.65                         | 5.59                             |

Результаты, представленные в Табл. 4, свидетельствуют о том, что в бифенилах и в геометрии, полученной методом функционала плотности с функционалом PBE0, и методом XMCQDPT2, различные трехэкспонентные базисные наборы в целом демонстрируют сравнимую точность, а изменение результатов при дальнейшем расширении базиса уже достаточно медленное. Влияние диффузных функций на

рассматриваемые низшие возбужденные состояния еще менее важно, как это видно на примере упомянутого выше случая 8F-bP.

Подводя итог данному разделу, стоит отметить, что метод ХМСQDPT2 позволяет получить точную (в пределах 0.1 эВ) оценку энергиям вертикальных переходов для бифенилов и его симметричных фторпроизводных. На точность оценки влияет величина модельного пространства ХМСQDPT2 и величина атомного базисного набора. В случае бифенила и его фторпроизводных было показано, что оптимальным выбором с точки зрения точности получаемых энергий возбуждения являются 24 состояния в модельном пространстве и базис Def2-TZVP. Увеличение модельного пространства приводит к снижению точности энергий вертикальных переходов, а расширение базисного набора оказывает незначительное влияние на изменение энергии возбуждения, но, в то же время, заметно увеличивает вычислительные затраты. Выбранные параметры расчета будут использоваться в следующем разделе для описания эволюции возбужденных состояний.

Фторирование оказывает влияние на энергии трех нижних вертикальных переходов, а также их структуру. Фторирование в положения 4 обоих фенильных колец почти не влияет на энергии возбуждения во все три нижние возбужденные состояния, а фторирование в положения 2, 3, 5 и 6 фенильных колец повышает энергию возбуждения в состояние  $S_3$ , не оказывая влияния на энергии возбуждения в состояния  $S_1$  и  $S_2$ . В то же время при фторировании меняется структура возбуждений в состояния  $S_1$  и  $S_2$  в соответствии с изменением относительного положения граничных орбиталей, участвующих в формировании возбужденных состояний. Так, фторирование в положение 4 уменьшает зазор между ВЗМО и НВМО+1/+2 и одновременно увеличивает между ВЗМО-1/-2 и НВМО, за счет этого преобладающими конфигурациями в  $S_1$  и  $S_2$  становятся ВЗМО→НВМО+1/+2. Наоборот, фторирование в положения 2, 3, 5 и 6 увеличивает зазор между ВЗМО и НВМО+1/+2 и одновременно уменьшает между ВЗМО-1/-2 и НВМО, за счет этого преобладающими конфигурациями в  $S_1$  и  $S_2$  становятся ВЗМО-1/-2→НВМО.

#### **4.1.3.2. Зависимость энергий вертикального возбуждения от величины модельного пространства ХМСQDPT2 для ряда бифенилов**

Вопрос выбора оптимального размера модельного пространства в методе ХМСQDPT2 не является очевидным и заслуживает собственного рассмотрения. Поэтому

на примере величин энергий вертикальных возбуждений для всего ряда рассматриваемых бифенилов была проверена зависимость величин энергии основного и низших

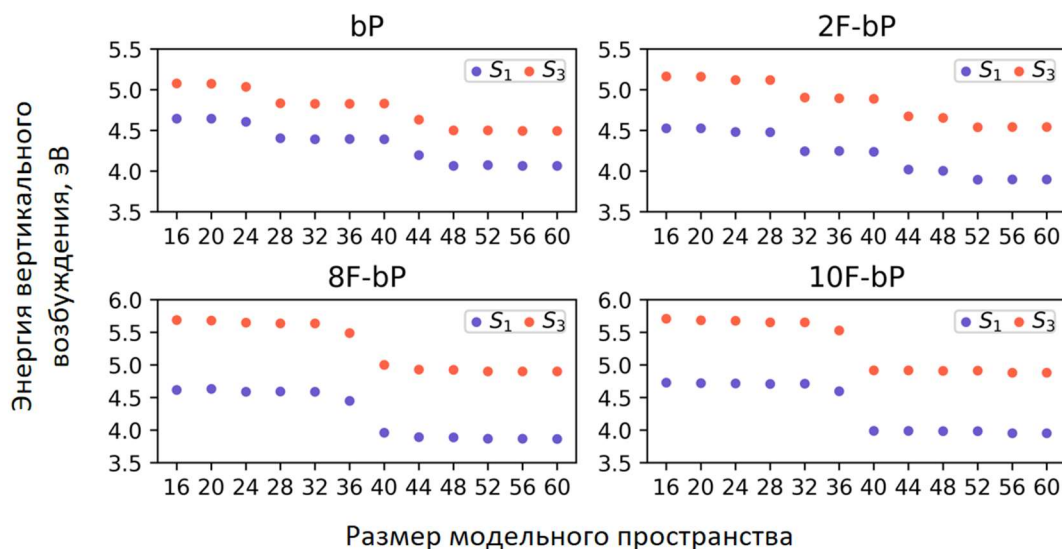


Рис. 13. Зависимость энергий вертикального возбуждения (в эВ) в состоянии  $S_1$  и  $S_3$  от количества состояний в модельном пространстве ХМCQDPT2 для бифенила и его фторированных производных.

синглетных возбужденных состояний от расширения используемого модельного пространства ХМCQDPT2 (Рис. 13).

Как можно видеть, включение большего количества состояний в модельное пространство при сохранении усреднения по пяти синглетным состояниям приводит к довольно быстрому ухудшению точности энергий вертикального возбуждения во все три нижние синглетные возбужденные состояния. В то время как абсолютная энергия трех рассматриваемых возбужденных синглетных состояний остается достаточно стабильной по отношению к размеру модельного пространства, абсолютная энергия основного состояния постепенно увеличивается с его расширением.

Соответственно, значения энергии вертикального возбуждения постепенно занижаются, и в незамещенном bP энергии вертикального возбуждения, рассчитанные в модельном пространстве, включающем 60 состояний, уменьшаются более чем на 0.5 эВ относительно достаточно точных предсказаний, представленных в Табл. 2. Более того, несмотря на стабильность абсолютной величины энергии возбужденных состояний, модельное пространство влияет на точное соотношение вкладов  $V3MO-1/-2 \rightarrow HВМО$  и  $V3MO \rightarrow HВМО+1/+2$  в состояниях  $S_1$  и  $S_2$ .

Такие эффекты могут быть связаны с ухудшением качества одноэлектронного гамильтониана нулевого порядка в результате включения в модельное пространство

состояний с существенно отличными от 0 или 2 заселенностями все новых орбиталей [90, 111]. Таким образом, случай бифенила дополнительно подчеркивает, что оптимальный размер модельного пространства XMCQDPT2 всегда требует тщательной оценки, и его расширение может быть бесполезным с точки зрения точности предсказаний исследуемых величин.

#### 4.1.4. Эволюция нижних синглетных возбужденных состояний бифенила и его фторпроизводных

Для рассмотрения эволюции бифенила и его симметрично фторированных производных после вертикального возбуждения были проведены оптимизации первых трех нижних синглетных возбужденных состояний методом XMCQDPT2. Если не указано иное, в качестве атомного базисного набора использовался трехэкспоненциальный базисный набор Def2-TZVPP.

##### 4.1.4.1. Эволюция возбужденных состояний в незамещенном бифениле

Согласно экспериментальным данным фемтосекундной спектроскопии, приведенным в разделе 4.1.1, для незамещенного бифенила характерна быстрая релаксация после вертикального возбуждения на поверхность  $S_3$ , приводящая в состояние  $S_1$ . Действительно, анализ методом XMCQDPT2 показал, что после вертикального возбуждения на поверхность  $S_3$  должна происходить релаксация, связанная с движением через области конических пересечений, до достижения минимума на поверхности  $S_1$ . При этом на поверхности  $S_3$  и  $S_2$  стационарных точек обнаружено не было.

Незамещенный бифенил, как оказалось, демонстрирует довольно неожиданную зависимость результатов оптимизации от выбора базисного набора. Так, с использованием базисного набора Def2-TZVP были обнаружены две разные стационарные точки на поверхности  $S_1$ . Первая является результатом оптимизации состояния  $^1B_2$  вдоль поверхности потенциальной энергии  $S_1$  до достижения плоской структуры симметрии  $D_{2h}$ , где симметрия состояния становится  $^1B_{2g}$  (Рис. 14), что согласуется с более ранними результатами, полученными методом TDDFT [112]. Таким образом, несмотря на почти вырожденность

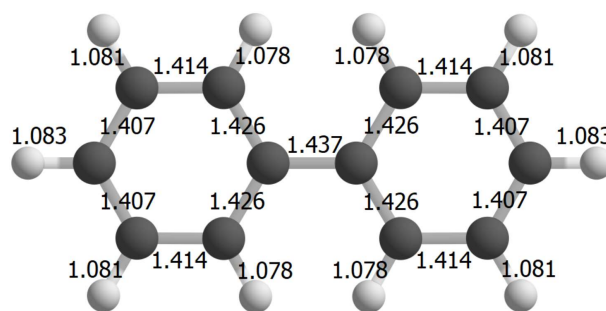


Рис. 14. Геометрия  $bP$ , соответствующая минимуму на поверхности  $S_1$ , полученная оптимизацией методом XMCQDPT2.

исходных состояний  $^1B_2$  и  $^1B_3$ , в bP не возникает спонтанной поляризации, а в полученной стационарной точке вырождение фактически снимается более чем на 0.3 эВ.

Второй найденный минимум на поверхности  $S_1$  молекулы bP, полученный с базисным набором Def2-TZVP, обусловлен состоянием  $^1B_1$ . Минимум был получен оптимизацией этого состояния, начиная с поверхности  $S_3$ , путем релаксации через систему конических пересечений вплоть до состояния  $S_1$ . Оказалось, что найденный минимум состояния  $^1B_1$  даже на 0.06 эВ ниже минимума  $^1B_{2g}$ . В соответствующей планарной структуре, отвечающей группе  $D_{2h}$ , состояние  $S_1$  приобретает симметрию  $^1B_{1u}$ .

Проверка полученного результата с базисным набором Def2-TZVPP показала, что в точке второго минимума состояние  $^1B_{1u}$  на самом деле лежит на поверхности  $S_2$ , почти вырожденной с  $S_1$ , и располагается примерно на 0.2 эВ выше минимума  $^1B_{2g}$ , который в этом случае оказывается единственным. Таким образом, мы рассматриваем второй минимум как артефакт меньшего базиса. Однако довольно удивительно, что такое значительное различие возникает только из-за добавления дополнительных поляризационных функций к, казалось бы, менее важным атомам водорода, в то время как для атомов углерода оба базисных набора идентичны. Ввиду того, что нередко принято использовать для атомов водорода базисные наборы с несколько более бедной поляризационной частью, данный пример заслуживает внимания.

Оценка энергии 0-0 перехода в bP с базисным набором Def2-TZVPP без поправки на энергию нулевых колебаний составляет 4.17 эВ, что на 0.4 эВ ниже значения, полученного с использованием базиса Def2-TZVP. С четырехэкспонентным базисным набором Def2-QZVPP оценка составляет 4.26 эВ, что снова указывает на то, что размер базисного набора Def2-TZVPP является удовлетворительным для хорошего описания возбужденных состояний, и требующие более значительных вычислительных затрат более широкие базисные наборы вносят не слишком существенные изменения. Согласно данным спектроскопии в сверхзвуковых потоках с колебательным разрешением [4], величина 0-0 перехода составляет 4.37 эВ. Однако значительное изменение величины торсионного угла в возбужденном состоянии по сравнению с основным могло привести к потере нескольких полос в области истинного 0-0 перехода. Так, несколько завышенное значение энергии 0-0 перехода, полученное из спектра резонансно-усиленной двухфотонной ионизации, было объяснено на основании моделирования факторов

#### 4.1.4.2. Эволюция возбужденных состояний в 4,4'-дифторбифениле

Стационарная точка на поверхности  $S_1$  отвечает геометрии, имеющей симметрию  $D_{2h}$  (Рис. 15), как и в случае геометрии минимума  $S_1$  незамещенного бифенила. Рассчитанная величина 0-0 перехода составила 3.94 эВ. В то же время, согласно литературным данным, полученным из резонансно-усиленного

Стоит отметить возникновение вычислительного артефакта, связанного с выбором величины модельного пространства в методе XMCQDPT2. Так, оптимизация состояния  $S_1$  методом XMCQDPT2 с более компактным модельным пространством, включающим 14 состояний, привела к искажению геометрии с понижением симметрии молекулы с  $D_{2h}$  до  $C_{2v}$ . Понижение симметрии произошло вследствие «растяжения» одного из фенильных

колец вдоль оси  $C_2$ , проходящей через атомы фтора, однако асимметрия фенильных циклов осталась незначительной: наибольшая разница в длине связи составила 0.013 Å, а для остальных связей – в пределах всего 0.002 Å, а рассчитанный дипольный момент составлял всего 0.4 Д. Данный артефакт еще раз напоминает о необходимости аккуратного подбора величины модельного пространства в методе XMCQDPT2.

#### 4.1.4.3. Эволюция возбужденных состояний в 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифениле

Оптимизация состояний  $S_2$  и  $S_3$  в 8F-bP методом XMCQDPT2 после вертикального возбуждения также не обнаружила стационарных точек на соответствующих поверхностях и продемонстрировала релаксацию в состояние  $S_1$  через систему конических пересечений. Однако, в отличие от bP и 2F-bP, такая релаксация в 8F-bP демонстрирует выраженное нарушение симметрии как с точки зрения распределения заряда, так и с точки зрения геометрии (Рис. 16).

Симметрия молекулы понижается до  $C_2$ , а дипольный момент достигает 3.0 Д. Атомы фтора в положениях 2 и 5 препятствуют уплощению молекулы в состоянии  $S_1$ , и торсионный угол уменьшается только до  $\approx 45^\circ$ . В данной цвиттер-ионной геометрии вырождение пары орбиталей ВЗМО–2/ВЗМО–1, показанной

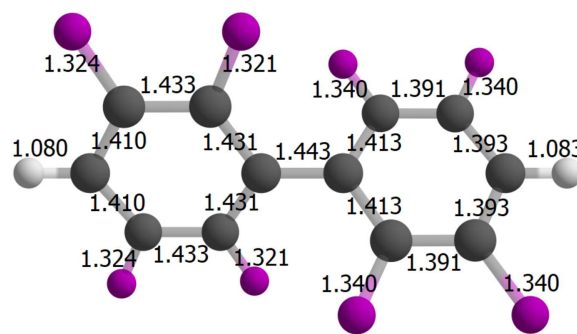


Рис. 16. Геометрия минимума на поверхности  $S_1$  8F-bP, полученная оптимизацией методом XMCQDPT2.

на Рис. 12, снимается, приводя к образованию двух асимметричных орбиталей, каждая из которых в основном локализована на одном из фенильных колец. В то же время, более равномерная локализация ВЗМО и НВМО преимущественно сохраняется.

Полученное цвиттер-ионное состояние в основном обусловлено одноэлектронным возбуждением между орбиталями ВЗМО-1<sub>as</sub> и НВМО,

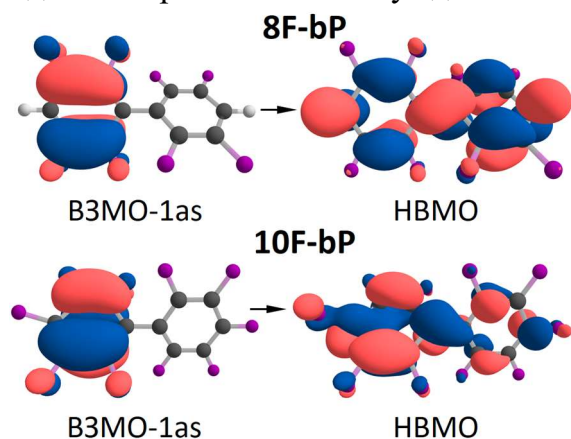


Рис. 17. Орбитали молекул 8F-bP и 10F-bP, одноэлектронный переход между которыми порождает цвиттер-ионное состояние  $S_1$ .

представленными на Рис. 17, и, таким образом, простые соображения предполагают перенос около 0.5  $e$  между фенильными кольцами. В действительности, рассчитанный дипольный момент соответствует переносу всего 0.20–0.25  $e$ . К сожалению, на данный момент для полифторированных бифенилов отсутствуют стационарные спектроскопические данные высокого разрешения для сравнения с

расчетными предсказаниями. Однако рассчитанная энергия вертикального испускания 3.95 эВ очень близка к наблюдаемому максимуму вынужденного испускания в  $n$ -гексане.

#### 4.1.4.4. Эволюция возбужденных состояний в перфторбифениле

В случае молекулы 10F-bP, как и во всех рассмотренных выше случаях, стационарная точка была найдена только на поверхности  $S_1$ . При этом 10F-bP демонстрирует наиболее выраженное нарушение симметрии в состоянии  $S_1$  среди всего ряда рассматриваемых бифенилов. Так, одно из фенильных колец теряет планарность, и атом фтора в положении 4 отклоняется из плоскости кольца примерно на 35 градусов, тем самым понижая симметрию молекулы до  $C_1$  (Рис. 18).

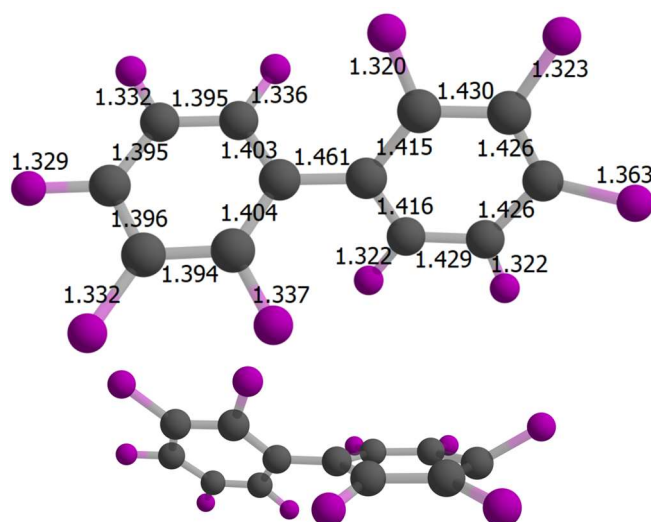


Рис. 18. Две проекции геометрии 10F-bP, соответствующей минимуму на поверхности  $S_1$ , полученному оптимизацией методом ХМCQDPT2.

Таким образом, результаты расчетов подтверждают гипотезу о том, что 10F-bP в возбужденном состоянии проявляет себя аналогично пентафторбензолу [102-104], и, как и в пентафторбензоле, осцилляции в спектре вынужденного испускания 10F-bP на Рис. 11 (раздел 4.1.1) связаны с выходом атома фтора из плоскости в состоянии  $S_1$ . Как и в случае 8F-bP, в геометрии минимума  $S_1$  происходит снятие вырождения орбиталей ВЗМО-2/ВЗМО-1 (Рис. 17),

приводящее к возникновению пары ассиметричных орбиталей, каждая из которых локализована на своем фенильном кольце. Рассчитанная энергия вертикального испускания в 10F-bP составляет 3.47 эВ, что несколько превышает максимум полосы вынужденного испускания в *n*-гексане – около 3.27 эВ. Однако, поскольку градиент энергии в состоянии  $S_0$  вдоль координаты, соответствующей отклонению атома фтора относительно фенильного кольца, довольно высок, рассчитанная энергия вертикального испускания должна быть весьма чувствительной к предсказываемой равновесной геометрии  $S_1$ , которая может быть определена не вполне точно. Большой градиент энергии в  $S_0$  также является вероятной причиной уширения спектра вынужденного испускания 10F-bP по сравнению с остальными рассмотренными соединениями, поскольку энергия вертикального испускания должна существенно изменяться вдоль координаты выхода атома фтора из плоскости.

Было обнаружено, что обнаруженному минимуму энергии 10F-bP в состоянии  $S_1$  соответствует довольно низкий дипольный момент – всего 0.6 Д, который сам по себе не способен объяснить сольватохромный сдвиг в спектре вынужденного испускания. В связи с этим мы провели более обширный поиск стационарных точек на поверхности  $S_1$  с помощью нестационарного метода функционала плотности, TD-PBE0/Def2-TZVPP. В дополнение к малополярному минимуму, TD-PBE0 предсказывает существование цвиттер-ионной стационарной точки с дипольным моментом 11 Д, расположенной всего на 0.1 эВ выше по энергии. Цвиттер-ионный минимум демонстрирует менее значительный выход атома фтора из плоскости фенильного кольца, но в остальном гораздо большую асимметрию между двумя фенильными кольцами. При этом, как можно было ожидать, функционалы с более высокой долей точного обмена не могут зафиксировать этот минимум и предсказывают только малополярный. Точечный пересчет методом XMCQDPT2 в точке полярного минимума, полученной TD-PBE0, увеличивает относительную энергию цвиттер-ионной конфигурации до 0.5 эВ и уменьшает дипольный момент до 4.5 Д, причем и здесь эта точка не является стационарной. Однако рассчитанная методом XMCQDPT2, посредством численного дифференцирования по амплитуде приложенного однородного внешнего поля, стационарная поляризуемость состояния  $S_1$  в данной точке достигает исключительно высокого значения  $60 \text{ \AA}^3$  вдоль длинной оси молекулы, примерно в 2.5 раза выше, чем в точке малополярного минимума.

Очевидно, что сольватохромные проявления в 10F-bP можно объяснить только достаточно высокой заселенностью высокополярной области геометрических конфигураций молекулы на поверхности  $S_1$  в растворителях с высокой величиной диэлектрической проницаемости, которые обеспечат понижение относительной энергии данной области относительно малополярной, в том числе и за счет эффектов поляризуемости. К сожалению, надежный учет соответствующих дисперсионных взаимодействий затруднен. В любом случае, 10F-bP заслуживает более обширного исследования энергетического ландшафта и свойств состояния  $S_1$ , в частности – исследований взаимного влияния переноса заряда и координаты выхода атома фтора из плоскости.

#### **4.1.5. Применимость метода TDDFT к описанию вертикальных возбуждений бифенила и его фторпроизводных**

Ранее в литературе было показано, что в симметричных стильбенах – и в незамещенном, и во фторированных – оценки величин энергий вертикального возбуждения методом TDDFT демонстрируют значительные отличия при изменении количества точного обмена в используемом обменно-корреляционном функционале [45]. Изменение величин энергий вертикальных переходов отличалось для возбуждений в разные состояния. Примечательно, что эти недостатки TDDFT не были связаны с образованием полярных в целом возбужденных состояний: рассматривалась симметричная геометрия основного состояния, в которой возбужденные состояния оставались неполярны. Однако известно, что проблемы описания энергий возбуждений в методе TDDFT проявляются и в результате локального перераспределения заряда [115-117]. С учетом предыдущих результатов мы решили провести оценку эффективности различных обменно-корреляционных функционалов и в бифенилах. Результаты для трех низших синглетных возбужденных состояний приведены в Табл. 5.

Данные Табл. 5 выявляют несколько общих тенденций. Во-первых, энергия всех переходов предсказуемо увеличивается с увеличением доли точного обмена. Некоторые отклонения от этого тренда обусловлены гибридными мета-GGA-функционалами: значения, полученные TPSSh (10% точного обмена), несколько выше, чем у O3LYP (11.61%), тогда как у M06 (27%) они находятся на одном уровне с B3LYP (20%). Величина

эффекта более или менее сопоставима для всех четырех соединений и всех трех рассматриваемых возбужденных состояний, будучи немного выше в 8F-bP и 10F-bP.

Табл. 5. Энергии вертикального возбуждения (в эВ) в квазивырожденную пару состояний ( $S_1$ ,  $S_2$ ) и состояние  $S_3$ , порождаемое переходом ВЗМО→НВМО, для молекулы бифенила и фторированных производных, полученные методом TDDFT/Def2-TZVPP с использованием различных обменно-корреляционных функционалов, в эВ.

|                                     | $S_1$ , $S_2$ | $S_3$ | $S_1$ , $S_2$ | $S_3$ |
|-------------------------------------|---------------|-------|---------------|-------|
|                                     | <b>bP</b>     |       | <b>2F-bP</b>  |       |
| PBE                                 | 4.59, 4.66    | 4.65  | 4.31, 4.43    | 4.58  |
| TPSSh                               | 4.90, 4.97    | 4.90  | 4.68, 4.81    | 4.87  |
| O3LYP                               | 4.84, 4.91    | 4.85  | 4.62, 4.75    | 4.82  |
| B3LYP                               | 4.95, 5.02    | 4.93  | 4.76, 4.89    | 4.92  |
| PBE0                                | 5.06, 5.14    | 5.04  | 4.88, 5.02    | 5.04  |
| M06                                 | 4.89, 4.97    | 4.86  | 4.74, 4.88    | 4.87  |
| M06-2X                              | 5.25, 5.32    | 5.26  | 5.12, 5.25    | 5.28  |
| CAM-B3LYP                           | 5.22, 5.28    | 5.23  | 5.07, 5.19    | 5.24  |
| wB97X                               | 5.32, 5.37    | 5.39  | 5.18, 5.28    | 5.40  |
| <b>Экспериментальные<br/>данные</b> | ~4.5          | 5.00  | ~4.5          | 5.08  |
|                                     | <b>8F-bP</b>  |       | <b>10F-bP</b> |       |
| PBE                                 | 4.05, 4.06    | 4.74  | 4.32, 4.34    | 4.67  |
| TPSSh                               | 4.52, 4.53    | 5.11  | 4.76, 4.79    | 5.06  |
| O3LYP                               | 4.47, 4.48    | 5.06  | 4.72, 4.75    | 5.02  |
| B3LYP                               | 4.70, 4.71    | 5.22  | 4.92, 4.95    | 5.19  |
| PBE0                                | 4.82, 4.84    | 5.35  | 5.05, 5.08    | 5.33  |
| M06                                 | 4.74, 4.77    | 5.21  | 4.97, 5.00    | 5.20  |
| M06-2X                              | 5.13, 5.15    | 5.68  | 5.32, 5.35    | 5.67  |
| CAM-B3LYP                           | 5.06, 5.08    | 5.61  | 5.23, 5.27    | 5.61  |
| wB97X                               | 5.15, 5.16    | 5.79  | 5.32, 5.35    | 5.79  |
| <b>Экспериментальные<br/>данные</b> | 4.52          | 5.42  | 4.65          | ~5.45 |

Возможно, это отражает тот факт, что атомы фтора не принимают существенного участия в перераспределении заряда при возбуждении. Тем не менее, по-видимому, не существует универсального удовлетворительного выбора обменно-корреляционного функционала для описания нижних возбуждений всего ряда рассматриваемых молекул. Так, наилучшую оценку для перехода ВЗМО→НВМО обеспечивает функционал PBE0, а для пары  $S_1+S_2$  наиболее точными являются чистый функционал PBE для bP и 2F-bP, и гибридные TPSSh и O3LYP с малой долей точного обмена для 8F-bP и 10F-bP. Вертикальный энергетический зазор между парой  $S_1+S_2$  и  $S_3$  систематически занижается

всеми рассмотренными функционалами, а в случае bP и 2F-bP все функционалы и вовсе обнуляют или почти обнуляют его.

Стоит отметить, что функционалы с большим количеством точного обмена, которые обычно улучшают описание состояний с переносом заряда, особенно функционалы с зависимостью доли точного обмена от межэлектронного расстояния CAM-B3LYP и wB97X, демонстрируют значительные завышения оценок вертикальных переходов, и в большей степени завышаются энергии состояний  $S_1+S_2$ , нежели  $S_3$ . При этом именно в состояниях  $S_1$  и  $S_2$  происходит более существенное перераспределение заряда, заключающееся или в переносе  $\pi$ -плотности в положения 1 и 4 из положений 2, 3, 5 и 6 в случае переходов ВЗМО–2/ВЗМО–1→НВМО или в переносе плотности в обратном направлении в случае переходов ВЗМО→НВМО+1/НВМО+2. Интересно, что в очень похожей молекуле 4,4'-бипиридина функционалу CAM-B3LYP даже не удалось воспроизвести должную планарность возбужденного состояния [118].

Стоит отметить, что наиболее точное воспроизведение вертикальных энергий возбуждения для стильбенового аналога 8F-bP позволяют получить иные функционалы: функционал с зависимостью доли точного обмена от межэлектронного расстояния wB97X для состояния  $S_3$ , основанного, аналогичным образом, на возбуждении ВЗМО→НВМО, и PBE0 и M06 для квазивыврожденной пары  $S_1$  и  $S_2$  [45]. Таким образом, функционалы с большой долей точного обмена в случае стильбенов ведут себя в целом более удовлетворительно. Однако относительное положение возбуждения ВЗМО→НВМО и возбуждений с квазивыврожденной пары сильно зависит от величины точного обмена как во фторированных, так и в незамещенном стильбенах, и наиболее точно воспроизводится скорее чистыми функционалами (PBE, TPSS, tHCTH) [45, 119]. Возможно, это связано с тем, что в стильбенах разница между степенью перераспределения заряда при возбуждении с квазивыврожденной пары с одной стороны, и при возбуждении ВЗМО→НВМО с другой, даже больше, чем в бифенилах: в  $S_1$  и  $S_2$  электронная плотность переносится не только в положения 1 и 4, но и на центральный этиленовый фрагмент.

## 4.2. Фотохимическая E/Z-изомеризация 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [120]<sup>2</sup>.

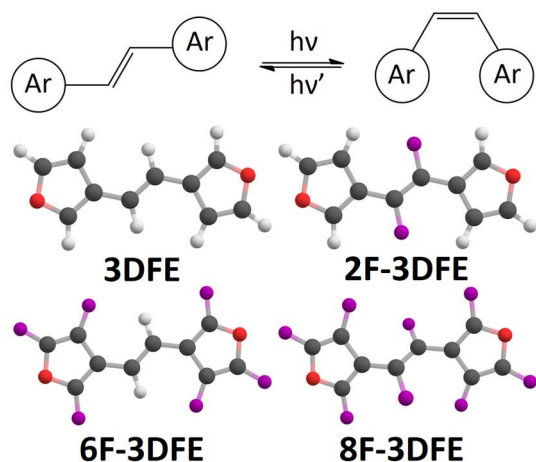


Рис. 19. Схема транс/цис- (E/Z-) фотоизомеризации диарилэтиленов и структуры 1,2-ди(3-фурил)этиленов, рассматриваемых в работе. Атомы углерода обозначены темно-серым цветом, атомы водорода – светло-серым, атомы кислорода – красным.

В данном разделе обсуждаются теоретические результаты, полученные в отношении механизма транс/цис- (E/Z-) фотоизомеризации 1,2-ди(3-фурил)этилена (3DFE), а также влияния симметричного фторирования на данный механизм фотоизомеризации и на взаимное расположение состояний  $S_1$  и  $S_0$ , определяющее особенности фотоизомеризации. Дифурилэтилены изучены гораздо в меньшей степени, чем их различные аналоги, и данное теоретическое рассмотрение позволяет выяснить важные особенности поведения этих соединений, заслуживающие более детального внимания. Общая схема фотоизомеризации диарилэтиленов, а также структуры рассматриваемых в работе 1,2-ди(3-фурил)этилена 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) представлены на Рис. 19.

### 4.2.1. Влияние фторирования на граничные орбитали 1,2-ди(3-фурил)этилена

На Рис. 20 представлены четыре граничные орбитали 3DFE, в основном определяющие низшие синглетные возбужденные состояния. Как и в других диарилэтиленах, значительная часть электронной плотности в ВЗМО и НВМО орбиталях располагается на центральном этиленовом фрагменте. По отношению к этиленовой связи ВЗМО является связывающей, а НВМО – разрыхляющей.

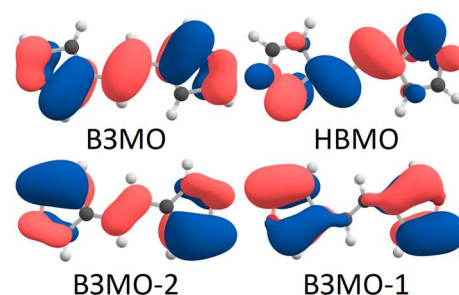


Рис. 20. Граничные орбитали 3DFE и его фторпроизводных.

<sup>2</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Sudarkova S. M., Ioffe I. N. E/Z photoisomerization pathway in pristine and fluorinated di(3-furyl)ethenes // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – P. 23749–23757. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Сударьковой С. М. составляет 80%.

Электронная плотность в ВЗМО–1 и ВЗМО–2 в большей степени смещена на фурильные кольца, но все еще присутствует на центральной этиленовой связи. Для сравнения, ВЗМО–1 и ВЗМО–2 стилибена образуют квазивыврожденную пару, полностью локализованную на фенильных кольцах [121], что отражает более высокую локальную симметрию  $\pi$ -орбитального гамильтониана Хюккеля.

Общие закономерности влияния симметричного фторирования на граничные  $\pi$ -орбитали уже обсуждались для случая бифенила в разделе 0, а также для стилибена в работе [45]. В целом, прослеживаются аналогичные со случаем бифенила тренды к изменению относительных энергий, объясняющиеся противоборством двух противоположных эффектов. Электроноакцепторный эффект атомов фтора стабилизирует все  $\pi$ -орбитали более или менее равномерно. Напротив, отталкивание с неподеленными парами атомов фтора в разной степени повышает энергию  $\pi$ -орбиталей, в зависимости от степени их локализации во фторированных положениях. В Табл. 6 представлена энергия ключевых граничных молекулярных орбиталей молекулы 3DFE и ее фторированных аналогов, полученная методом функционала плотности, PBE0/Def2-TZVPP. Точные значения энергии, очевидно, зависят от выбранного обменно-корреляционного функционала [122-129], однако можно ожидать сохранения качественной картины изменения энергий при фторировании.

Табл. 6. Энергии граничных орбиталей (в эВ) в 3DFE и его фторпроизводных, полученная на уровне PBE0/Def2-TZVPP.

|               | Энергия, эВ |         |         |         |
|---------------|-------------|---------|---------|---------|
|               | 3DFE        | 2F-3DFE | 6F-3DFE | 8F-3DFE |
| <b>НВМО</b>   | -0.87       | -1.08   | -1.42   | -1.41   |
| <b>ВЗМО</b>   | -5.86       | -6.04   | -6.28   | -6.63   |
| <b>ВЗМО–1</b> | -6.94       | -7.11   | -7.06   | -7.17   |
| <b>ВЗМО–2</b> | -7.32       | -7.44   | -7.68   | -7.73   |

Как можно видеть, влияние фторирования в центральный этиленовый фрагмент относительно невелико и сравнимо по величине для всех четырех рассмотренных орбиталей. Полное фторирование фурильных циклов в существенной степени стабилизирует ВЗМО и НВМО, вклад в которые от двух из трех фторированных положений в каждом цикле достаточно мал. В меньшей степени фторирование фурильных циклов влияет на ВЗМО–2, и почти не влияет на ВЗМО–1 – орбитали, которые наиболее сильно локализованы во фторированных положениях. Хотя в

перфторированном 3DFE понижение энергий орбиталей не является точной суперпозицией вкладов от фторирования циклов и фторирования этиленового фрагмента, тенденция очевидна, и только НВМО несколько отклоняется от нее. В отличие от фторирования стильбена [45] или бифенила, рассмотренного в разделе 0, порядок граничных орбиталей при переходе к глубокофторированным соединениям в 3DFE сохраняется вследствие большего энергетического зазора между ВЗМО и ВЗМО–1/ВЗМО–2.

#### 4.2.2. Влияние фторирования на вертикальные возбуждения 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных

Энергии вертикального возбуждения для 3DFE и его фторированных аналогов, полученные методом ХМCQDPT2, представлены в Табл. 7. Для всего ряда молекул 3DFE в возбуждении в состояние  $S_1$  преобладает одноэлектронный переход с ВЗМО на НВМО, характеризующийся высокой силой осциллятора, вклад которого во всех случаях составляет 50–70%, а из остальных вкладов наиболее существенным является небольшая примесь перехода с ВЗМО–2 на НВМО. Вклад перехода с ВЗМО на НВМО увеличивается от 3DFE к 2F-3DFE с 60 до 68% с уменьшением вклада ВЗМО–2→НВМО от 13 до 7%. В 6F-3DFE и 8F-3DFE вклад перехода с ВЗМО на НВМО снижается до примерно 50–55% за счет роста вкладов ВЗМО–2→НВМО, а также ВЗМО→НВМО+2.

Состояние  $S_2$  во всех 3DFE представляет характеризуется тремя преобладающими вкладами: 20–25% ВЗМО–1→НВМО, 5–10% ВЗМО→НВМО+1 и 10–15% двухэлектронного возбуждения  $(ВЗМО)^2 \rightarrow (НВМО)^2$ . Состояние  $S_3$  также в основном связано с тремя основными возбуждениями: 20–25% ВЗМО–2→НВМО, 5–10% ВЗМО→НВМО+1 и 10–25% ВЗМО→НВМО, причем доля последнего возрастает при переходе к глубокофторированным 3DFE, в связи с чем переход в состояние  $S_3$  характеризуется в них более высокой силой осциллятора.

Стоит отметить, что в случае незамещенного стильбена переход ВЗМО→НВМО порождал состояние  $S_1$ , в то время как глубокое фторирование фенильных циклов привело к перестановке состояний, и соответствующая конфигурация порождала состояние  $S_3$ . Сохранение структуры возбуждения в случае фторированных 3DFE обусловлено сохранением порядка занятых граничных орбиталей. Величины энергий

вертикальных переходов для *цис*- и *транс*-изомеров каждого из соединений оказываются весьма близки, что не позволит проводить селективное возбуждение отдельных изомеров.

Табл. 7. Энергии вертикальных переходов (в эВ) и силы осцилляторов (даны в скобках) в три нижние синглетные возбужденные состояния 3DFE и его фторпроизводных, полученные на уровне XMCQDPT2/Def2-TZVPP.

|                | $E_{\text{верт}} (f_{0i}), \text{ эВ}$ |              |                |              |
|----------------|----------------------------------------|--------------|----------------|--------------|
|                | 3DFE                                   |              | 2F-3DFE        |              |
|                | <i>транс</i> -                         | <i>цис</i> - | <i>транс</i> - | <i>цис</i> - |
| S <sub>1</sub> | 4.66 (0.88)                            | 4.71 (0.74)  | 4.78 (0.93)    | 4.81 (0.77)  |
| S <sub>2</sub> | 5.13 (0.00)                            | 5.22 (0.01)  | 5.14 (0.00)    | 5.23 (0.04)  |
| S <sub>3</sub> | 5.35 (0.02)                            | 5.22 (0.10)  | 5.35 (0.12)    | 5.34 (0.00)  |
|                | 6F-3DFE                                |              | 8F-3DFE        |              |
|                | <i>транс</i> -                         | <i>цис</i> - | <i>транс</i> - | <i>цис</i> - |
| S <sub>1</sub> | 4.71 (0.94)                            | 4.76 (0.66)  | 5.06 (0.66)    | 5.02 (0.56)  |
| S <sub>2</sub> | 4.98 (0.00)                            | 5.00 (0.00)  | 5.27 (0.00)    | 5.35 (0.02)  |
| S <sub>3</sub> | 5.47 (0.29)                            | 5.64 (0.32)  | 5.71 (0.41)    | 5.71 (0.20)  |

Влияние фторирования на возбуждение в состояние S<sub>1</sub> и S<sub>3</sub> должно проявляться в сдвиге полос поглощения в синюю область. Так, перфторирование приводит к заметному увеличению энергии возбуждения вплоть до 0.4 эВ, несколько большему, чем можно было бы ожидать, исходя из оценок метода функционала плотности для величины зазора ВЗМО-НВМО, тогда как в молекулах с промежуточной степенью фторирования эффект в основном незначительный. Вместе с этим, фторирование оказывает незначительное влияние на энергию возбуждения в состояние S<sub>2</sub>. В результате происходит сближение состояний S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> в глубокофторированных 6F-3DFE и 8F-3DFE.

#### 4.2.2.1. Зависимость энергий вертикального возбуждения от величины базисного набора и модельного пространства XMCQDPT2 для ряда 1,2-ди(3-фурил)этиленов

Для проверки корректности использования базисного набора Def2-TZVPP для описания состояния S<sub>1</sub> были проведены дополнительные расчеты вертикальной энергии возбуждения методом XMCQDPT2 для всего ряда молекул 3DFE (Табл. 8). Дополнительно к расчетам с базисным набором Def2-TZVPP мы рассмотрели влияние добавления диффузных функций на атомы кислорода. При этом мы не обнаружили значимого изменения энергии возбуждения, и для всего ряда 3DFE ее изменение не превысило значение 0.03 эВ. Использование другого трехэкспонентного базисного набора, cc-pVTZ, также не приводит к значимому изменению энергии возбуждения.

Наконец, использование более широкого, четырехэкспонентного базисного набора Def2-QZVPP также приводит лишь к незначительному ее снижению для всего ряда 3DFE. Полученные результаты показывают, что трехэкспонентный базисный набор Def2-TZVPP можно считать достаточным для описания состояния  $S_1$  в рамках используемого подхода.

Табл. 8. XMCQDPT2 энергии вертикального перехода в состояние  $S_1$  для транс-изомеров ряда 1,2-ди(3-фурил)этиленов с использованием различных базисных наборов, в эВ. В скобках указаны силы осциллятора  $f_{01}$ .

|                                 | $E_{\text{верт}}(f_{01}), \text{эВ}$ |             |             |             |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                                 | 3DFE                                 | 2F-3DFE     | 6F-3DFE     | 8F-3DFE     |
| Def2-TZVPP                      | 4.66 (0.88)                          | 4.78 (0.93) | 4.71 (0.94) | 5.06 (0.66) |
| Def2-TZVPP/<br>Def2-TZVPPD on O | 4.66 (0.87)                          | 4.78 (0.92) | 4.69 (0.93) | 5.04 (0.64) |
| cc-pVTZ                         | 4.67 (0.84)                          | 4.76 (0.88) | 4.72 (0.92) | 5.06 (0.63) |
| Def2-QZVPP                      | 4.64 (0.87)                          | 4.75 (0.94) | 4.66 (0.91) | 5.01 (0.65) |

Кроме того, мы рассмотрели зависимость результатов от величины модельного пространства XMCQDPT2. Было протестировано вплоть до 60 состояний в модельном пространстве с одинаковым усреднением плотности по 7 состояниям. Обнаружено, что энергия состояния  $S_1$  для всего ряда 3DFE понижается при переходе к 16 состояниям в модельном пространстве, а при дальнейшем увеличении остается достаточно стабильной. Наоборот, энергия основного состояния продолжает расти при расширении модельного пространства, и использование больших модельных пространств влечет за собой, таким образом, недооценку вертикальных энергий возбуждения. К сожалению, нам не удалось найти какие-либо экспериментальные данные для оценки точности расчета, но наш общий опыт показывает, что модельные пространства с 16 состояниями или немного шире оптимальны для молекул диарилэтиленов, включая 3DFE.

#### 4.2.3. Механизм фотоизомеризации 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных

Механизм *E/Z*-изомеризации в 1,2-ди(3-фурил)этиленах рассматривался с использованием оптимизации геометрии методом XMCQDPT2/Def2-TZVPP. Путь фотоизомеризации в незамещенном 3DFE представлен на Рис. 21. Общая схема

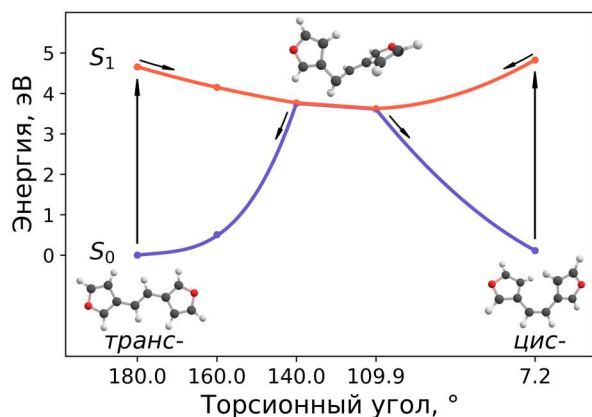


Рис. 21. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии  $S_0$  и  $S_1$  в 3DFE вдоль пути *E/Z*-изомеризации на поверхности  $S_1$ , полученные на уровне XMCQDPT2.

фотоизомеризации напоминает таковую во многих других диарилэтиленах. После вертикального возбуждения *E*-изомера на поверхность  $S_1$  и сверхбыстрой релаксации высокочастотных валентных координат происходит поворот вокруг ослабленной и удлинённой центральной двойной связи. В отличие от многих стильбенов и других диарилэтиленов [45, 121, 130-133],

незамещенный 3DFE не содержит барьера по торсионной координате, поэтому процесс релаксации вдоль торсионной координаты должен быть сверхбыстрым.

Ключевые геометрические изменения при движении вдоль торсионной координаты на поверхности  $S_1$  для всего ряда 3DFE представлены в Табл. 9 и соответствуют нумерации атомов на Рис. 22. В незамещенном 3DFE при изменении величины торсионного угла от 180 до 160 градусов геометрия молекулы сохраняет симметричность. В фурильных циклах происходит удлинение одной из связей C-O (O1-C5 и O1'-C5') на примерно 0.03 Å, в то время как длина вторых C-O связей сохраняется. Кроме того, заметно удлиняются связи C1-C2 и C1'-C2', на примерно 0.05 Å. В области между фурильными фрагментами происходит небольшое удлинение центральной двойной связи и довольно значительное (0.04 Å) укорочение связей C3-C $\alpha$  и C3'-C $\beta$ , соединяющих атомы углерода кольца и этиленового фрагмента.

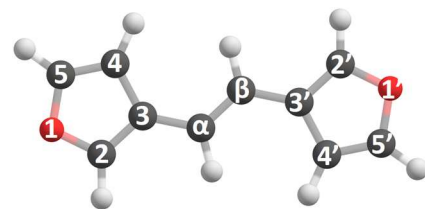


Рис. 22. Нумерация атомов углерода в 3DFE и его фторпроизводных, используемая в работе.

Дальнейшее вращение вокруг центральной двойной связи с достижением величины торсионного угла C-C=C-C около 140° приводит систему на гиперповерхность пересечения с состоянием  $S_0$ , где проявляется спонтанная поляризация [134], сопровождающаяся пирамидализацией одного из атомов углерода этиленового

фрагмента (Рис. 23). Как и в случае с другими диарилэтиленами, спонтанная поляризация возникает в результате переупорядочения ВЗМО и НВМО орбиталей вдоль пути *E/Z*-изомеризации, при этом почти полное вырождение достигается вблизи 90 градусов торсионного угла. Как следствие, пара  $S_1$ - $S_2$  приближается к вырождению, а псевдо-ян-теллеровские взаимодействия [135] снимают это вырождение за счет нарушения симметрии  $C_2$  и образование цвиттер-ионного возбужденного состояния. Как известно, в стильбенах такое

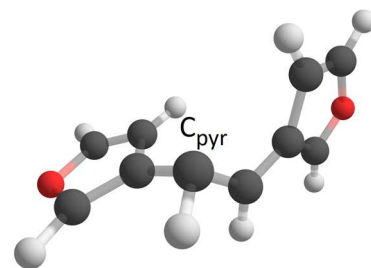


Рис. 23. Геометрия 3DFE с нарушением симметрии.

цвиттер-ионное состояние обычно называют «фантомным состоянием» [38, 136]. В отличие от исходных ВЗМО и НВМО, изображенных на Рис. 20, две ключевые граничные орбитали конфигурации с нарушением симметрии несимметричны (Рис. 24), и в фантомном состоянии доминирует электронная конфигурация замкнутой оболочки  $(\phi_{\text{left}})^2$  с весом около 80%, а дипольный момент достигает 9.8 Д. В то же время состояние  $S_0$  становится существенно бирадикальным по асимметричным граничным орбиталям  $(\phi_{\text{left}})^1(\phi_{\text{right}})^1$ .

Мы не обнаружили стационарных точек в фантомном состоянии ниже области пересечения поверхностей  $S_1/S_0$ , что свидетельствует о беспрепятственной

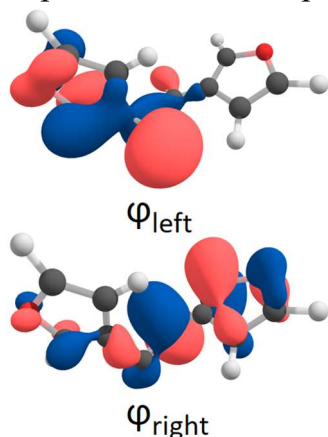


Рис. 24. Асимметричные граничные МО  $\phi_{\text{left}}$  и  $\phi_{\text{right}}$ , образующиеся в результате псевдо-ян-теллеровского искажения в перпендикулярном состоянии.

пирамидализации атома углерода этиленового фрагмента. Похожая эволюция наблюдается в некоторых жестких стильбенах, но отличается от случаев незамещенного стильбена и его алкилированных по этиленовой связи производных [48]. В цвиттер-ионном состоянии  $S_1$  с нарушением симметрии (Рис. 23) проявляется неэквивалентность фурильных циклов: так, наибольшие изменения затрагивают длины связей C-O (пары C2-O и C2'O', C4O и C4'O'), разница длин которых достигает 0.045 Å (Табл. 9). Кроме того, неэквивалентными становятся связи C3-C $\alpha$  и C3'-C $\beta$ , соединяющие атомы углерода фурильных колец и этиленового фрагмента, и разница их длин составляет 0.06 Å, причем удлиняется связь с пирамидализованным атомом этиленового мостика. Пирамидализация атома углерода  $C_{\text{pyr}}$  центрального этиленового фрагмента достигает  $\theta_{\text{pyr}} \approx 30^\circ$ .

Табл. 9. Длины связей C-C и C-O (в Å), а также углы пирамидализации атома углерода этиленового фрагмента ( $\theta_{\text{pyr}}$ ) и углы пирамидализации атома углерода в фурильном кольце ( $\theta_{\text{fpyr}}$ ) в молекулах 3DFE вдоль изменения торсионного угла на поверхности  $S_1$ . В 6F-3DFE и 8F-3DFE номера атомов без штрихов присвоены фурильному кольцу, в котором располагается отклоняющийся из плоскости атом фтора.

| Торс.<br>угол, град. | O1C2<br>O1'C2' | O1C5<br>O1'C5' | C2C3<br>C2'C3' | C3C4<br>C3'C4' | C4C5<br>C4'C5' | C3Cα<br>C3'Cβ  | CaCβ  | $\theta_{\text{pyr}}$ ,<br>град. | $\theta_{\text{fpyr}}$ ,<br>град. |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>3DFE</b>          |                |                |                |                |                |                |       |                                  |                                   |
| 180.0                | 1.349          | 1.351          | 1.363          | 1.451          | 1.349          | 1.445          | 1.339 | 0                                | -                                 |
| 160.0                | 1.351          | 1.381          | 1.413          | 1.452          | 1.362          | 1.404          | 1.447 | 0                                | -                                 |
| 140.0                | 1.375<br>1.339 | 1.362<br>1.397 | 1.379<br>1.386 | 1.445<br>1.446 | 1.370<br>1.353 | 1.478<br>1.414 | 1.448 | 0                                | -                                 |
| 109.9                | 1.368<br>1.333 | 1.365<br>1.392 | 1.388<br>1.387 | 1.458<br>1.451 | 1.365<br>1.347 | 1.502<br>1.409 | 1.466 | 30                               | -                                 |
| 7.2                  | 1.347          | 1.353          | 1.364          | 1.437          | 1.450          | 1.452          | 1.341 | 0                                | -                                 |
| <b>2F-3DFE</b>       |                |                |                |                |                |                |       |                                  |                                   |
| 180.0                | 1.345          | 1.352          | 1.364          | 1.436          | 1.350          | 1.438          | 1.341 | 0                                | -                                 |
| 160.0                | 1.349          | 1.383          | 1.389          | 1.445          | 1.359          | 1.416          | 1.413 | 0                                | -                                 |
| 140.0                | 1.379<br>1.322 | 1.358<br>1.405 | 1.372<br>1.407 | 1.443<br>1.442 | 1.366<br>1.356 | 1.471<br>1.407 | 1.480 | 23                               | -                                 |
| 125.1                | 1.375<br>1.322 | 1.362<br>1.402 | 1.381<br>1.394 | 1.444<br>1.444 | 1.367<br>1.352 | 1.472<br>1.402 | 1.478 | 23                               | -                                 |
| 46.6                 | 1.383<br>1.321 | 1.361<br>1.403 | 1.388<br>1.387 | 1.444<br>1.448 | 1.375<br>1.344 | 1.459<br>1.400 | 1.485 | 23                               | -                                 |
| 9.3                  | 1.345          | 1.352          | 1.363          | 1.435          | 1.350          | 1.445          | 1.340 | -                                | -                                 |
| <b>6F-3DFE</b>       |                |                |                |                |                |                |       |                                  |                                   |
| 180.0                | 1.339          | 1.352          | 1.356          | 1.446          | 1.343          | 1.441          | 1.342 | 0                                | 0                                 |
| 176.5                | 1.490<br>1.351 | 1.335<br>1.365 | 1.547<br>1.375 | 1.398<br>1.450 | 1.395<br>1.356 | 1.399<br>1.431 | 1.385 | 0                                | 25                                |
| 160.0                | 1.490<br>1.351 | 1.335<br>1.365 | 1.550<br>1.376 | 1.401<br>1.450 | 1.393<br>1.356 | 1.394<br>1.430 | 1.390 | 0                                | 25                                |
| 150.0                | 1.349<br>1.349 | 1.375<br>1.375 | 1.409<br>1.409 | 1.448<br>1.448 | 1.360<br>1.360 | 1.407<br>1.407 | 1.442 | 0                                | 15                                |
| 140.0                | 1.348<br>1.347 | 1.375<br>1.375 | 1.400<br>1.399 | 1.451<br>1.451 | 1.358<br>1.358 | 1.409<br>1.410 | 1.448 | 2                                | 4                                 |
| 108.8                | 1.318<br>1.372 | 1.397<br>1.361 | 1.395<br>1.391 | 1.462<br>1.448 | 1.352<br>1.361 | 1.397<br>1.484 | 1.470 | 30                               | 0                                 |
| 8.1                  | 1.337          | 1.353          | 1.356          | 1.446          | 1.343          | 1.449          | 1.341 | 0                                | 0                                 |
| <b>8F-3DFE</b>       |                |                |                |                |                |                |       |                                  |                                   |
| 180.0                | 1.335          | 1.353          | 1.357          | 1.446          | 1.343          | 1.446          | 1.337 | 0                                | 0                                 |
| 176.6                | 1.492<br>1.349 | 1.332<br>1.365 | 1.550<br>1.373 | 1.395<br>1.450 | 1.401<br>1.358 | 1.402<br>1.440 | 1.378 | 0                                | 25                                |
| 160.0                | 1.500<br>1.349 | 1.330<br>1.365 | 1.545<br>1.374 | 1.395<br>1.450 | 1.400<br>1.358 | 1.398<br>1.435 | 1.383 | 0                                | 25                                |
| 140.0                | 1.311<br>1.377 | 1.400<br>1.356 | 1.397<br>1.371 | 1.461<br>1.438 | 1.351<br>1.361 | 1.396<br>1.465 | 1.485 | 25                               | 5                                 |
| 112.3                | 1.314<br>1.373 | 1.398<br>1.359 | 1.399<br>1.389 | 1.460<br>1.443 | 1.351<br>1.359 | 1.396<br>1.462 | 1.469 | 20                               | 0                                 |
| 9.2                  | 1.336          | 1.353          | 1.355          | 1.445          | 1.343          | 1.447          | 1.337 | 0                                | 0                                 |

Точка минимальной энергии вдоль поверхности соприкосновения  $S_1/S_0$  достигается при величине двугранного угла около  $109.9^\circ$ . Движение от  $140$  до  $109.9^\circ$  сопровождается проявлением тех же тенденций: увеличением степени неэквивалентности фуриловых колец, дальнейшим удлинением центральной двойной связи  $C\alpha-C\beta$  и увеличением разницы длин связей, соединяющих фурильные циклы с этиленовым фрагментом так, что разница между ними при  $109.9^\circ$  достигает  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  (Табл. 9).

Релаксация возбужденного *Z*-изомера приводит к этой же конфигурации, и так же имеет безбарьерный характер. Таким образом, незамещенный 3DFE должен демонстрировать сверхбыструю безбарьерную релаксацию в основное состояние на пути *E/Z*-изомеризации.

*E*-изомер 2F-3DFE демонстрирует во многом схожее поведение в состоянии  $S_1$  (Рис. 25). Движение вдоль торсионной координаты на поверхности  $S_1$  после вертикального возбуждения сопровождается безбарьерным спуском по поверхности  $S_1$  с аналогичными незамещенному 3DFE тенденциями к изменению длин связей. Спонтанная

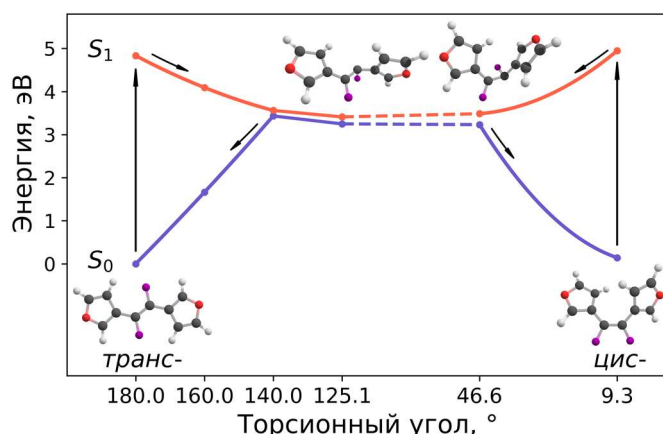


Рис. 25. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии  $S_0$  и  $S_1$  в 2F-3DFE вдоль пути *E/Z*-изомеризации на поверхности  $S_1$ , полученные на уровне ХМСQDPT2.

поляризация начинает проявляться после достижения той же величины двугранного угла – около  $140^\circ$ . Дальнейшее движение вдоль торсионной координаты приводит к точке минимума энергии  $S_1$  при  $125.1^\circ$ . Основные геометрические проявления спонтанной поляризации во многом аналогичны нефторированной молекуле: неэквивалентность связей  $C-O$  в разных

фурильных циклах, разница в геометрии которых по связям  $O1-C2/O1'-C2'$  и  $O1-C5/O1'-C5'$  достигает  $0.05 \text{ \AA}$ , по связям  $C3-C\alpha$  и  $C3'-C\beta$  –  $0.04 \text{ \AA}$ , а пирамидализация одного из углеродов этиленового фрагмента, составляет  $\theta_{\text{pyr}} = 23^\circ$  (Табл. 9). Дипольный момент в цвиттер-ионном состоянии достигает 11 Д.

Однако имеется одно важное отличие от случая незамещенного 3DFE, состоящее в наличии двух неэквивалентных минимумов в фантомном состоянии (Рис. 26). Второй из них, характеризуемый величиной двугранного угла  $46.6^\circ$  и аналогичным углом пирамидализации атома углерода около  $23^\circ$ , может быть получен при движении по пути

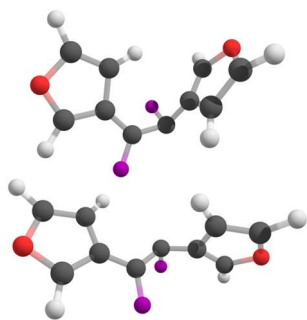


Рис. 26. Две разные пирамидализации в 2F-3DFE.

минимальной энергии, начинающемся с *Z*-изомера. Различие между минимумами состоит в направлении пирамидализации соответствующего этиленового центра, тогда как прочие геометрические особенности во многом схожи. Стоит отметить, что в незамещенном стильбене пирамидализация этиленового атома углерода проявляется только в одном направлении [121], тогда как замещенные по этиленовой связи стильбены могут демонстрировать оба [49].

Более глубокое фторирование усложняет картину из-за вовлечения дополнительных степеней свободы в эволюцию  $S_1$ . Так, в 6F-3DFE, представленном на Рис. 27, начальная релаксация происходит не за счет изменения торсионной координаты, а за счет значительного выхода атома фтора в положении 2 из плоскости фурильного цикла (Рис. 28а), что приводит к другому пересечению с  $S_0$ . Угол пирамидализации атома C2 фурильного фрагмента достигает  $25^\circ$ . Подобные геометрические искажения в возбужденном состоянии, связанные с выходом атома фтора из плоскости ароматического кольца, наблюдаются в глубоко фторированных бифенилах, рассмотренных в настоящей работе в разделе 4.1.4, а также в сильно фторированных молекулах бензола и могут быть описаны в терминах  $\sigma^*/\pi$  взаимодействий [103]. Здесь важно отметить, что использование расширенных базисных наборов с участием диффузных функций не приводит к улучшению в описании пирамидализации в циклах, т. е. здесь не приходится ожидать существенного участия каких-либо ридберговских состояний.

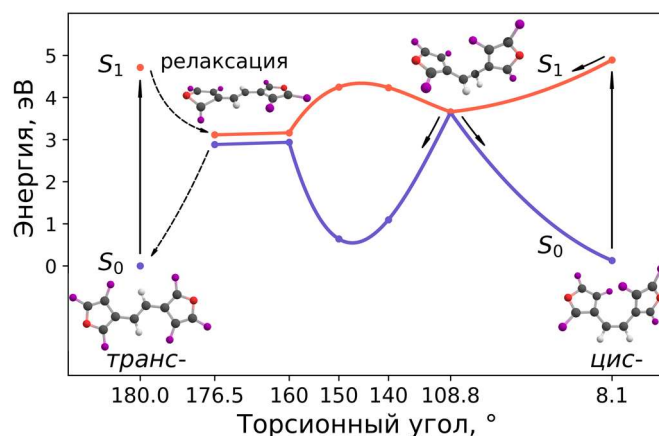


Рис. 27. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии  $S_0$  и  $S_1$  в 6F-3DFE вдоль пути *E/Z*-изомеризации на поверхности  $S_1$ , полученные на уровне ХМCQDPT2.

Выход атома фтора из плоскости, приводящий к пирамидализации атома углерода в положении 2 фурильного цикла, сопровождается ряд иных структурных изменений. Так, наблюдается неодинаковое изменение длин связей в фурильных циклах (Табл. 9): значительное удлинение длин связей с углеродом C2, содержащим выходящий из плоскости атом фтора, вплоть до 1.490 и 1.547 для O1-C2 и C2-C3 соответственно, и

некоторое удлинение ( $0.05 \text{ \AA}$ ) связи C4-C5. Эти изменения происходят за счет укорочения остальных C-C связей того же цикла. Во втором же цикле одновременно происходит небольшое (не более  $0.02 \text{ \AA}$ ) удлинение всех связей. Длины связей C3-C $\alpha$  и C3'-C $\beta$  также становятся разными по величине, в основном за счет заметного укорочения C3-C $\alpha$ .

Несмотря на существенную геометрическую неэквивалентность двух фурильных колец, пирамидализация цикла в 6F-3DFE не приводит к какой-либо значительной зарядовой асимметрии, в отличие от случая возникновения спонтанной поляризации при изменении торсионного угла. Две граничные орбитали, ответственные за доминирующие электронные конфигурации в многообразии  $S_0$ - $S_2$  (Рис. 28б), локализованы на одних и тех же участках молекулы, поэтому дипольный момент в области  $S_1$  с пирамидализированным атомом углерода фурильного цикла не превышает 2 Д.

Из сечения  $S_1$  по торсионной координате на Рис. 27 видно, что пересечение состояний  $S_0/S_1$  сохраняется вплоть до достижения двугранного угла  $160^\circ$ , и степень пирамидализации атома углерода вместе с остальными геометрическими параметрами остаются при этом почти неизменными. Однако при дальнейшем повороте вокруг этиленовой связи пирамидализация кольца становится невыгодной и постепенно

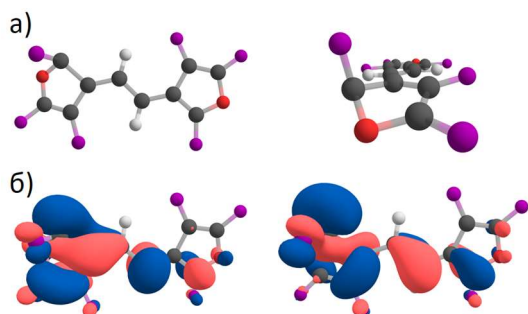


Рис. 28. а) Две проекции 6F-3DFE в точке пересечения  $S_1/S_0$  с пирамидализацией фурильного кольца. б) Асимметричные граничные орбитали в геометрии с пирамидализированным фурильным кольцом.

исчезает, а энергия вдоль поверхности  $S_1$  возрастает. Так, уже при величине двугранного угла  $150^\circ$  атом фтора начинает возвращаться в плоскость фурильного кольца, и угол пирамидализации снижается до примерно  $15^\circ$ . При  $140^\circ$  уже начинает проявляться пирамидализация углерода

этиленового фрагмента, но, в отличие от 3DFE и 2F-3DFE, она нарастает постепенно, и в этой точке угол пирамидализации еще незначителен, а дипольный момент составляет лишь 1 Д. Цвиттер-ионная (9 Д) точка минимума энергии  $S_1$ , лежащая на пересечении  $S_0/S_1$  достигается только при величине двугранного угла  $108.8^\circ$ . В этом цвиттер-ионном состоянии пирамидализация этиленового атома углерода достигает  $30^\circ$ , а атом фтора полностью возвращается в плоскость фурильного цикла. С точки зрения изменения длин связей, по мере уменьшения угла пирамидализации атома углерода в цикле молекула возвращается к более симметричной конфигурации в диапазоне величин двугранного угла  $150$ – $140^\circ$ , но дальнейшее движение в направлении цвиттер-ионного состояния сопровождается

характерными изменениями, аналогичными предыдущим рассмотренным случаям: проявляется неэквивалентность фурильных циклов, заключающаяся в различии длин в парах связей O1-C2/O1'-C2' и O1-C5/O1'-C5'. Кроме того, наблюдается удлинение связи C1'-C $\beta$  на величину около 0.04 Å по сравнению с геометрией при двугранном угле 180° и более, чем на 0.07 Å по сравнению с предшествующей развитию спонтанной поляризации геометрии при 140°.

Таким образом, выход атома фтора из плоскости и пирамидализация этиленового атома углерода – это два конкурирующих процесса структурных изменений, и вместе с подавлением первого мы можем видеть возникновение второго. Эти два эффекта, таким образом, являются следствием особенностей строения 6F-3DFE: с одной стороны, выход атома фтора из плоскости как следствие наличия глубоко фторированных ароматических колец, с другой стороны, типичная для диарилэтиленов пирамидализация атома углерода в перпендикулярном состоянии.

Как видно из Рис. 27, цвиттер-ионная область ППЭ S<sub>1</sub> характеризуется несколько более высокой энергией, чем область, отвечающая пирамидализации в фурильном цикле, и к тому же они разделены значительным барьером, вершина которого лишь немногим ниже уровня исходного вертикального возбуждения. Следовательно, в 6F-3DFE, вероятно, будет возможна только безбарьерная фотоизомеризация Z-изомера в E-изомер, в то время как возбужденный E-изомер релаксирует в основное состояние посредством пирамидализации в цикле.

Наконец, в перфторированном 8F-3DFE (Рис. 29) обнаруживаются те же два варианта пирамидализации, что и 6F-3DFE, но они демонстрируют более плавное взаимодействие в состоянии S<sub>1</sub>. Релаксация после вертикального возбуждения E-изомера влечет за собой пирамидализацию фурильного кольца (с углом пирамидализации атома углерода около 25 градусов), которая приводит молекулу к пересечению S<sub>0</sub>/S<sub>1</sub>, аналогичному таковому в 6F-3DFE. Однако в отличие от 6F-3DFE, почти весь путь минимальной

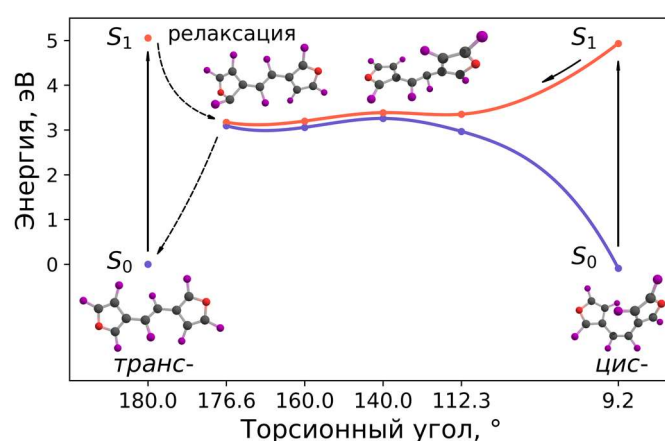


Рис. 29. Ключевые точки поверхностей потенциальной энергии S<sub>0</sub> и S<sub>1</sub> в 8F-3DFE вдоль пути E/Z-изомеризации на поверхности S<sub>1</sub>, полученные на уровне XMCQDPT2.

энергии в состоянии  $S_1$  по торсионной координате, начиная с области пирамидализации фурильного кольца и заканчивая пирамидализацией в этиленовом фрагменте, лежит на пересечении поверхностей  $S_0/S_1$ . Пирамидализация в цикле исчезает при величине торсионного угла между  $160^\circ$  и  $140^\circ$ , где начинает развиваться пирамидализация в этиленовом мостике. Кроме того, в отличие от иных 3DFE, обсуждавшихся выше, обнаружено, что 8F-3DFE содержит истинную стационарную точку в области пирамидализации этиленового центра, хотя разница в энергии с  $S_0$  все же незначительна. Эта стационарная точка находится при величине двугранного угла  $112.3^\circ$ , примерно на 0.2 эВ выше по энергии нижней точки пересечения  $S_0/S_1$  в области, отвечающей пирамидализации в цикле. В стационарной точке угол пирамидализации этиленового центра достигает 20 градусов, а дипольный момент составляет 12 Д. Эта же конфигурация достигается из *Z*-изомера по пути безбарьерной релаксации.

Изменения длин связей в случае 8F-3DFE эквивалентны случаю 6F-3DFE (Табл. 9). Так, при переходе к области  $176.6\text{--}160.0^\circ$  с пирамидализацией в фурильном кольце, наблюдается значительное удлинение связей O1-C2, C4-C5 и C2-C3 в искаженном цикле за счет укорочения остальных связей в нем же и одновременное небольшое удлинение всех связей во втором фурильном цикле, а также заметное укорочение связи C3-Ca. Дальнейшее движение вдоль торсионной координаты до  $140^\circ$  с возвращением атома фтора в плоскость фурильного кольца сопровождается укорочением указанных удлинившихся связей. При этом, однако, неэквивалентность фурильных циклов не сглаживается, но постепенно приобретает характер, отвечающий пирамидализацией в этиленовом фрагменте, где проявляется различие в длинах связей O1-C2/O1'-C2' и O1-C5/O1'-C5' и наблюдается значительное удлинение связи C1'-Cβ. Минимум при  $112.3^\circ$  характеризуется аналогичными конфигурации с двугранным углом  $140^\circ$  длинами связей, однако ему присуща более скрученная компактная геометрия, достигающаяся за счет дополнительного поворота фурильного кольца вокруг связи C1'-Cβ.

Как и в 6F-DFE, *Z*-изомер 8F-3DFE, вероятно, будет способен к фотоизомеризации. Что же касается *E*-изомера, то видно, что вертикально возбужденная молекула 8F-3DFE содержит значительное количество избыточной внутренней энергии по отношению к любой точке на пути *E/Z*-изомеризации в  $S_1$ , поэтому процесс для нее формально не запрещен. Стоит отметить, что в возбужденном *Z*-стильбене *Z/E*-изомеризация оказывается более предпочтительной, чем циклизация в гораздо более близкую по

геометрии конфигурацию дигидрофенантрена [38, 137-139]. Аналогичный эффект мог бы проявиться и в *E*-изомере 8F-3DFE, и поэтому он был бы очень интересной системой для сверхбыстрых спектроскопических исследований. Особенно интересно в этом отношении было бы его сравнение с 6F-3DFE.

#### **4.2.4. Применимость метода TDDFT к описанию вертикальных возбуждений и *E/Z*-изомеризации 1,2-ди(3-фурил)этилена и его фторпроизводных**

Применимость подхода TDDFT к таким относительно простым системам, как диарилэтилены, представляет особый интерес. Как было показано ранее в разделе 4.1.5 на примере бифенилов, а также в литературе на примере стильбенов [45], вряд ли какой-либо обменно-корреляционный функционал способен обеспечить корректную вертикальную энергию возбуждения одновременно для всех трех низших синглетных возбуждений. Однако метод TDDFT часто обеспечивает разумную топологию неполярных областей ППЭ состояния  $S_1$  в диарилэтиленах, даже если абсолютная энергия возбуждения несовершенна [131, 132], а метод TDDFT с обращением спина позволил получить разумные результаты даже вблизи пересечений  $S_0/S_1$ , где обычный метод TDDFT не работает [140-142].

В Табл. 10 приведены оценки TDDFT для трех вертикальных переходов в *E*- и *Z*-изомерах рассматриваемых 3DFE по сравнению с эталоном – методом XMCQDPT2. Электронная структура состояния  $S_1$ , определяемая одноэлектронными возбуждениями, правильно предсказывается всеми обменно-корреляционными функционалами, за исключением негибридного PBE, который переставляет состояния  $S_1$  и  $S_2$ .

В данном случае также можно отметить ожидаемую тенденцию к увеличению рассчитываемой энергии возбуждения с увеличением доли точного обмена, причем здесь величина данного эффекта намного выше для возбуждений в состоянии  $S_2$  и  $S_3$ , особенно в  $S_2$ . Этот эффект также несколько более выражен в полифторированных соединениях, что может быть связано с несколько более высокой степенью перераспределения заряда при возбуждении. Выбор наиболее удачного для этих систем обменно-корреляционного функционала оказывается также зависящим от степени фторирования. Так, PBE0 достаточно точен для незамещенного 3DFE, но в 8F-3DFE приводит к заметному занижению энергий возбуждения, и предпочтительными для  $S_1$  становятся функционал M06-2X с высокой долей точного обмена вместе с CAM-B3LYP с зависимостью доли

точного обмена от межэлектронного расстояния. Для состояний  $S_2$  и  $S_3$  оценки с PBE0 и CAM-B3LYP отличаются от эталонных значений на сопоставимую величину.

Табл. 10. Энергии вертикальных возбуждений (в эВ) в три нижние синглетные возбужденные состояния молекулы 3DFE и ее фторированных производных, полученные методом TDDFT/Def2-TZVPP с использованием различных обменно-корреляционных функционалов. Для каждого случая приведены две энергии возбуждения: в транс-изомере (сверху), и цис-изомере (снизу).

| $E_{\text{верт}}, \text{эВ}$ |         |       |       |         |       |       |
|------------------------------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
|                              | 3DFE    |       |       | 2F-3DFE |       |       |
|                              | $S_1$   | $S_2$ | $S_3$ | $S_1$   | $S_2$ | $S_3$ |
| PBE                          | 4.27    | 4.34  | 4.56  | 4.29    | 4.28  | 4.52  |
|                              | 4.23    | 4.34  | 4.55  | 4.18    | 4.35  | 4.42  |
| O3LYP                        | 4.49    | 4.72  | 4.91  | 4.51    | 4.68  | 4.92  |
|                              | 4.47    | 4.72  | 4.92  | 4.43    | 4.76  | 4.81  |
| B3LYP                        | 4.59    | 4.97  | 5.10  | 4.61    | 4.94  | 5.16  |
|                              | 4.60    | 4.97  | 5.13  | 4.56    | 5.03  | 5.05  |
| PBE0                         | 4.68    | 5.15  | 5.29  | 4.71    | 5.13  | 5.36  |
|                              | 4.70    | 5.15  | 5.32  | 4.66    | 5.23  | 5.24  |
| M06                          | 4.55    | 5.08  | 5.20  | 4.58    | 5.06  | 5.28  |
|                              | 4.57    | 5.09  | 5.23  | 4.55    | 5.16  | 5.17  |
| M06-2X                       | 4.88    | 5.78  | 5.78  | 4.94    | 5.78  | 5.97  |
|                              | 4.94    | 5.76  | 5.86  | 4.90    | 5.83  | 5.89  |
| CAM-B3LYP                    | 4.87    | 5.75  | 5.74  | 4.90    | 5.73  | 5.91  |
|                              | 4.93    | 5.75  | 5.82  | 4.86    | 5.78  | 5.85  |
| wB97X                        | 5.01    | 6.04  | 6.16  | 5.04    | 6.06  | 6.27  |
|                              | 5.10    | 6.05  | 6.15  | 5.03    | 6.14  | 6.15  |
| XMCQDPT2                     | 4.68    | 5.14  | 5.28  | 4.83    | 5.22  | 5.34  |
|                              | 4.71    | 5.22  | 5.22  | 4.81    | 5.23  | 5.34  |
|                              | 6F-3DFE |       |       | 8F-3DFE |       |       |
|                              | $S_1$   | $S_2$ | $S_3$ | $S_1$   | $S_2$ | $S_3$ |
| PBE96                        | 3.83    | 3.86  | 4.78  | 3.93    | 3.92  | 4.67  |
|                              | 3.69    | 3.76  | 4.81  | 3.93    | 3.96  | 4.53  |
| O3LYP                        | 4.21    | 4.32  | 5.07  | 4.34    | 4.39  | 5.06  |
|                              | 4.14    | 4.15  | 5.14  | 4.31    | 4.42  | 4.90  |
| B3LYP                        | 4.42    | 4.63  | 5.25  | 4.58    | 4.70  | 5.29  |
|                              | 4.38    | 4.46  | 5.34  | 4.53    | 4.73  | 5.15  |
| PBE0                         | 4.53    | 4.80  | 5.41  | 4.72    | 4.89  | 5.46  |
|                              | 4.50    | 4.62  | 5.49  | 4.66    | 4.91  | 5.31  |
| M06                          | 4.46    | 4.77  | 5.32  | 4.66    | 4.86  | 5.38  |
|                              | 4.45    | 4.61  | 5.40  | 4.71    | 4.89  | 5.27  |
| M06-2X                       | 4.88    | 5.22  | 5.98  | 5.17    | 5.59  | 6.02  |
|                              | 4.91    | 5.32  | 6.01  | 5.06    | 5.60  | 5.87  |
| CAM-B3LYP                    | 4.85    | 5.46  | 5.90  | 5.11    | 5.52  | 5.92  |
|                              | 4.89    | 5.28  | 5.95  | 5.02    | 5.52  | 5.80  |
| wB97X                        | 5.02    | 5.83  | 6.25  | 5.32    | 5.85  | 6.23  |
|                              | 5.10    | 5.65  | 6.28  | 5.23    | 5.86  | 6.14  |
| XMCQDPT2                     | 4.72    | 5.05  | 5.46  | 5.06    | 5.32  | 5.69  |
|                              | 4.76    | 5.00  | 5.64  | 5.02    | 5.35  | 5.71  |

Интересные результаты наблюдаются при сканировании ППЭ  $S_1$  по торсионному углу с релаксацией по остальным координатам. Наиболее примечательно, что ни

CAM-B3LYP, ни PBE0 не способны воспроизвести эффект пирамидализации атома углерода в фурильном кольце в 6F-3DFE и 8F-3DFE (Рис. 30 и Рис. 31 соответственно).

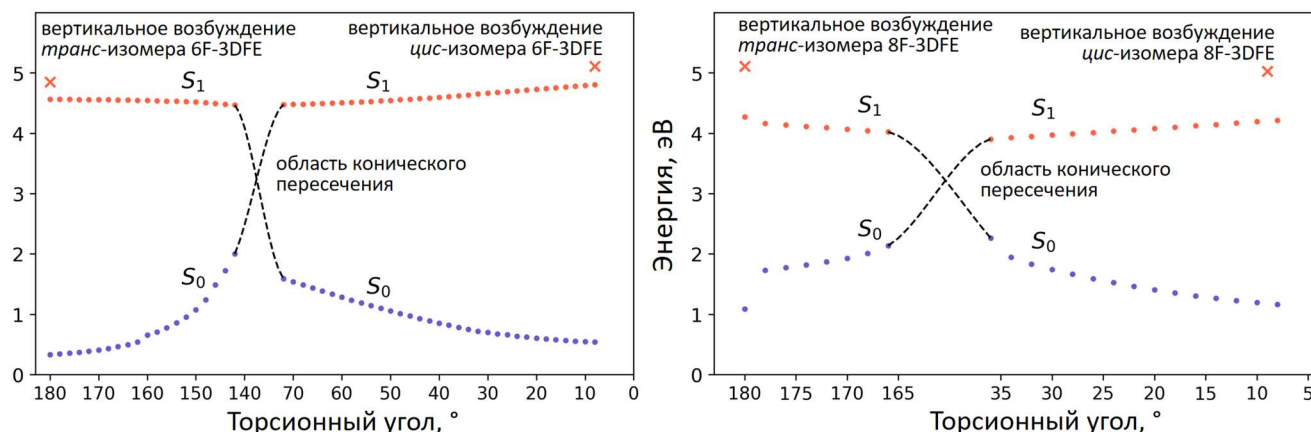


Рис. 30. Сечения ППЭ  $S_1$  и  $S_0$  по торсионной координате для 6F-3DFE и 8F-3DFE, полученные на уровне CAM-B3LYP/Def2-TZVPP сканированием с релаксацией поверхности потенциальной энергии  $S_1$  вдоль изменения торсионной координаты.

Хотя бирадикальная природа состояния  $S_0$  и, наоборот, значительные вклады конфигураций с замкнутыми оболочками в  $S_1$  вблизи пересечений  $S_0/S_1$  создают очень серьезные проблемы для стандартной реализации TDDFT без обращения спина, все же можно было бы ожидать, что он выявит, по крайней мере, начало возникновения пирамидализации в кольце, как это имеет место в случае пирамидализации в этиленовом фрагменте, которая обеспечивает спонтанную поляризацию в диарилэтиленах в фантомном состоянии [143]. Вследствие этого, для всех рассмотренных соединений TDDFT предсказывает лишь путь безбарьерной  $E/Z$ -изомеризации.

Кроме того, оптимизация состояния  $S_1$  в 6F-3DFE с помощью TD-PBE0 (Рис. 31) приводит к артефакту, который заключается во вращении одного фурильного цикла вокруг связи C3-Са на примерно 60 градусов при величине торсионного угла около  $150^\circ$ , и на Рис. 31 можно видеть одновременный скачок в энергиях на  $S_0$  и  $S_1$ , соответствующий вращению вокруг связи C3-Са. При таком повороте наблюдается образование цвиттер-ионного состояния с дипольным моментом 16 Д. Пересчет методом ХМCQDPT2 показывает, что такая конфигурация действительно является

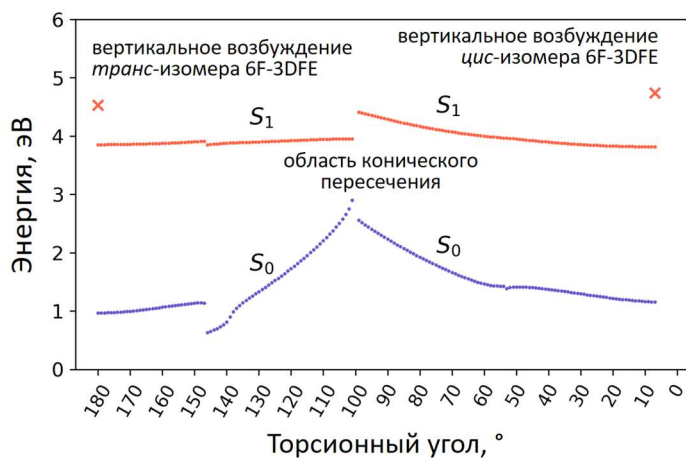


Рис. 31. Сечение ППЭ  $S_1$  и  $S_0$  по торсионной координате для 6F-3DFE, полученное на уровне PBE0/Def2-TZVPP сканированием с релаксацией ППЭ  $S_1$  вдоль изменения торсионной координаты.

высокополярной, но она примерно на 0.5 эВ менее устойчива, чем неполярная конфигурация без вращения цикла.

При описании эволюции только по торсионной координате, без вовлечения координаты пирамидализации фурильного цикла, результаты TDDFT представляются достаточно корректными в качественном отношении. Результаты сканирования поверхности  $S_1$  с функционалом PBE0 для 3DFE и 2F-3DFE вдоль торсионной координаты с релаксацией прочих степеней свободы представлены на Рис. 32.

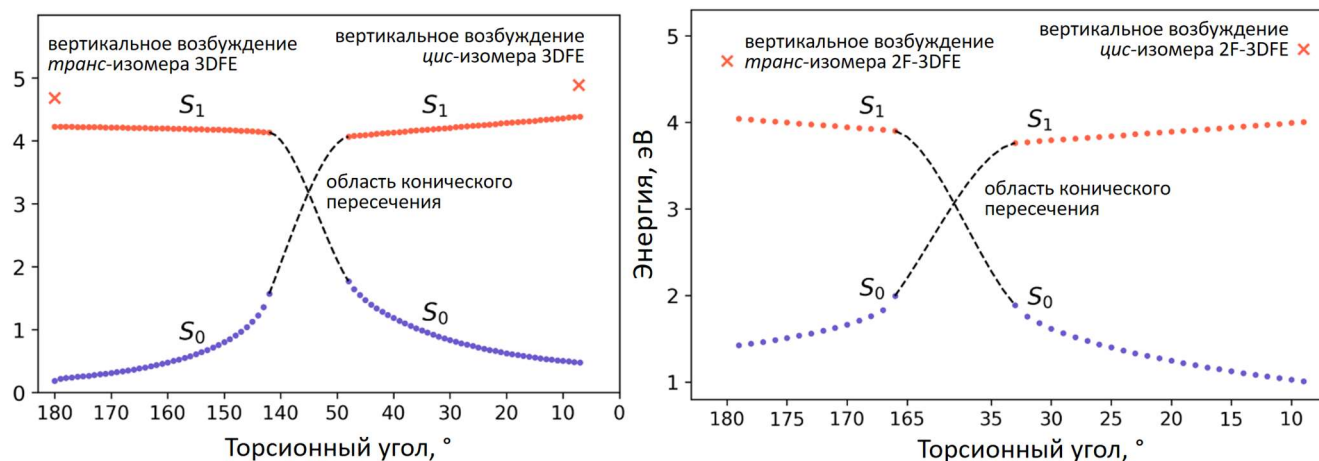


Рис. 32. Сечения ППЭ  $S_1$  и  $S_0$  по торсионной координате для 3DFE и 2F-3DFE, полученные на уровне TD-PBE0/Def2-TZVPP сканированием с релаксацией поверхности потенциальной энергии  $S_1$  вдоль изменения торсионной координаты.

В обоих случаях можно наблюдать безбарьерный спуск к области с пирамидализацией атома углерода этиленового мостика, где применимость метода TDDFT исчезает вблизи достижения пересечения с основным состоянием. В 3DFE и 2F-3DFE, которые позволяют проводить более содержательное сравнение с результатами XMCQDPT2 вследствие отсутствия альтернативных координат релаксации, начало пирамидализации прогнозируется достаточно адекватно. Однако градиент энергии TDDFT вдоль торсионной координаты значительно меньше, чем в теории возмущений.

### 4.3. Фотохимическая изомеризация 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [144]<sup>3</sup>.

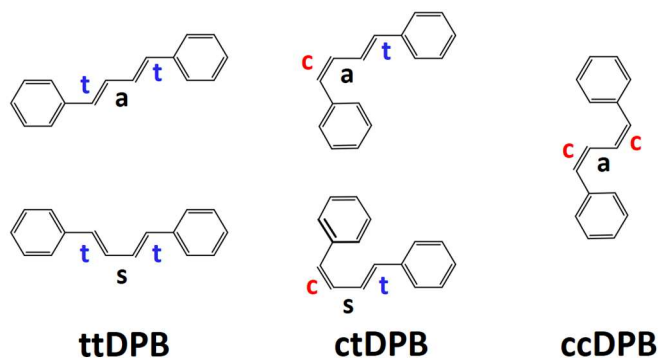


Рис. 33. Структуры изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена (DPB), исследуемых в данной работе: транс,транс- (ttDPB), цис,транс- (ctDPB), цис,цис- (ccDPB), и их анти- (a) и син- (s) ротамеров относительно вращения вокруг центральной одинарной C-C связи.

В разделе обсуждаются пути и динамика фотоизомеризации изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена (DPB): транс,транс-изомера (ttDPB), цис,транс-изомера (ctDPB) и цис,цис-изомера (ccDPB), а также структура и взаимное расположение нижних синглетных возбужденных состояний, существенные для динамики фотоизомеризации. Схематическое

изображение изомеров 1,4-дифенил-1,3-бутадиена представлено на Рис. 33.

Особенностью данной системы является присутствие двух близких к вырождению возбужденных синглетных состояний,  $1B_u$  и  $2A_g$ , где последнее содержит заметный вклад двукратного возбуждения с ВЗМО на НВМО, тогда как первое определяется однократным возбуждением. Вопрос участия этих состояний в фотохимии дифенилбутадиена в различных растворителях представляет отдельный интерес.

#### 4.3.1. Экспериментальная часть – спектроскопия 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

На Рис. 34 представлены стационарные спектры поглощения ccDPB, ctDPB, ttDPB и вынужденного испускания (SE) ttDPB в *n*-гексане и ацетонитриле. Как видно из рисунка, влияние полярности растворителя на положение полос поглощения весьма незначительно. Высокие коэффициенты экстинкции трех изомеров указывают на яркий разрешенный переход

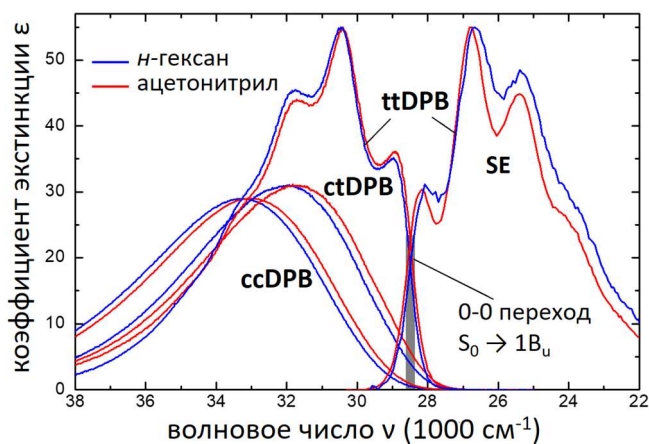


Рис. 34. Спектры поглощения ccDPB, ctDPB, ttDPB и спектр вынужденного испускания (SE) ttDPB в *n*-гексане и ацетонитриле.

<sup>3</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 // Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152. – P. 224305. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Сударьковой С. М. составляет 50%.

$S_0 \rightarrow 1^1B_u$  ( $S_1$ ). В частности, для ttDPB 0-0 переход располагается на пересечении полос поглощения и вынужденного испускания при  $28506 \text{ см}^{-1}$  или  $351 \text{ нм}$ , и его оцененное положение обозначено на Рис. 34 серой полосой.

#### 4.3.1.1. Транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен

Спектры поглощения с фемтосекундной развёрткой ttDPB в *n*-гексане и ацетонитриле для возбуждения  $S_0 \rightarrow S_1$  при длине волны возбуждения  $351 \text{ нм}$  представлены на Рис. 35. Ранние спектры в диапазоне  $-0.08 < t < 0.1 \text{ пс}$ , демонстрирующие нарастание исходного разностного сигнала, представлены в верхней части рисунка. Затем можно видеть быструю франк-кондоновскую (FC) релаксацию с  $\tau < 1 \text{ пс}$ . После этого сигнал затухает моноэкспоненциально со временем затухания  $\tau_d = 534 \text{ пс}$  в *n*-гексане и  $\tau_d = 26 \text{ пс}$  в ацетонитриле, отражая движение по торсионной координате  $S_1 \rightarrow P$  от плоской к перпендикулярной молекулярной конфигурации фантомного состояния P.

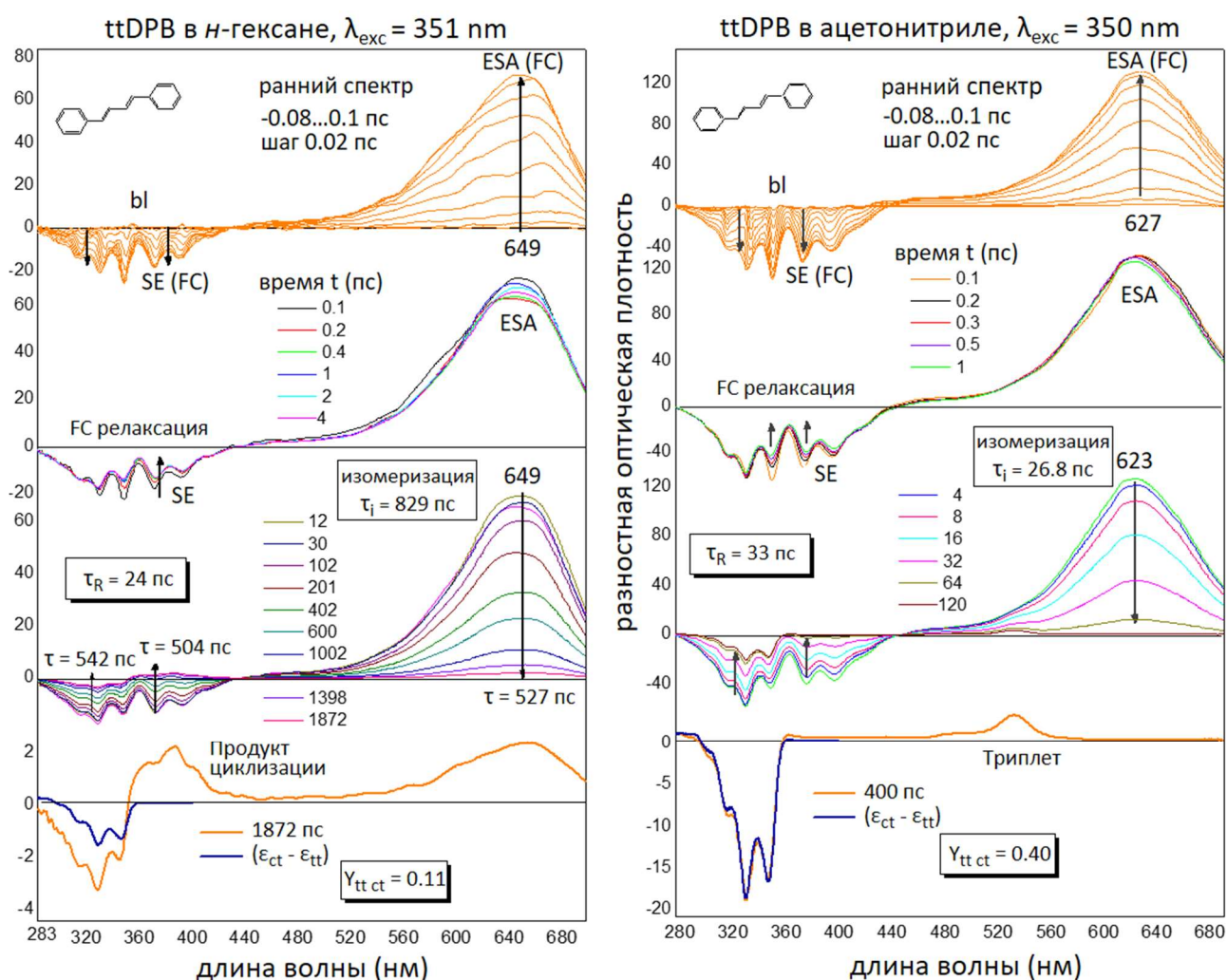


Рис. 35. Временная развёртка спектра поглощения ttDPB в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения  $351$  и  $350 \text{ нм}$  соответственно.

Моноэкспоненциальное затухание согласуется с присутствием лишь единственного компонента, что указывает на отсутствие конфигураций, различающихся углом вращения около центральной одинарной связи (син/анти-). Соответствующие времена фотоизомеризации  $\tau_i = 1/(1/\tau_d - 1/\tau_{rad})$  равны 829 и 26.8 пс соответственно. Здесь излучательное время жизни  $\tau_{rad} = 1.5$  нс [67] принято одинаковым во всех растворителях. 30-кратное уменьшение  $\tau_i$  в ацетонитриле означает снижение барьера изомеризации на 8.4 кДж/моль ( $700 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с *n*-гексаном. Стоит отметить, что в транс-стильбене время фотоизомеризации в ацетонитриле сокращается всего в 2 раза [45]. Также нужно отметить, что переход  $P \rightarrow S_0$  должен протекать намного быстрее, чем переход  $S_1 \rightarrow P$ , поскольку в спектрах не удастся зарегистрировать характерные полосы фантомного состояния. Время вращательной диффузии  $\tau_R$  составляет 24 и 33 пс в *n*-гексане и ацетонитриле соответственно.

Более поздние спектры, представленные на Рис. 35 снизу, соответствуют продуктам фотоизомеризации. Как показывает аппроксимация комбинацией спектров различных изомеров, в ацетонитриле основными продуктами являются *ct*DPB и *tt*DPB изомеры, а также, вероятно, некоторое количество *tt*DPB в триплетном состоянии. В *n*-гексане также можно предположить частичное образование продукта внутримолекулярно циклизации, подобного дигидрофенантрону. Интересно, что выход изомеризации  $Y_{tt,ct}$  в ацетонитриле в 4 раза выше, чем в *n*-гексане – 0.40 и 0.11 соответственно.

Полоса вынужденного испускания (SE) затухает быстрее, чем сигнал выцветания полосы поглощения основного состояния (*b1* на Рис. 35) и поглощения возбужденного состояния (ESA), и разница составляет примерно 10%. Эффект является общим и наблюдается в других молекулах, например в *транс*-стильбене. Возможно это связано с тем, что франк-кондоновская область для полосы SE ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) меньше, чем для полосы ESA ( $S_1 \rightarrow S_n$ ). Размер этой области вдоль изменения торсионной координаты зависит от кривизны поверхностей потенциальной энергии  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_n$ . Поскольку поверхность  $S_1$  обычно ближе по форме к вышележащим  $S_n$ , чем к  $S_0$ , для полосы вынужденного испускания эта область более узкая; волновой пакет покидает его быстрее, что приводит к наблюдаемому укорочению  $\tau_d$ .

Известно, что полярность и вязкость растворителя существенно влияют на процесс изомеризации, поэтому дополнительно были получены спектры поглощения с фемтосекундной разверткой ttDPB в более широком диапазоне полярных и неполярных растворителей (Табл. 11). Как и следовало ожидать, время фотоизомеризации  $\tau_i$  увеличивается с увеличением вязкости растворителя  $\eta$  в неполярных углеводородах, но уменьшается с увеличением полярности растворителя  $f_p$ . Это отражает полярный характер Р-состояния, аналогичный тому, который наблюдался ранее в случае стильбена и его производных [38, 45, 48-50, 145]. Однако для *транс*-стильбена отношение времен изомеризации  $\tau_i^{\text{гексан}}/\tau_i^{\text{ацетонитрил}}$  в *n*-гексане и ацетонитриле равно 2 [38], а в случае ttDPB – 30. Стоит отметить, что для многих растворителей сумма выходов фотоизомеризации меньше единицы,  $(Y_{tt\ tt} + Y_{tt\ ct}) < 1$ , что указывает на присутствие иных фотопродуктов.

Табл. 11. Параметры фотодинамики ttDPB, полученные интерполяцией данных спектров поглощения с фемтосекундной разверткой в различных растворителях при длине волны возбуждения  $\lambda_{exc} = 351$  нм. В таблице используются обозначения:  $f_p$  – отклик полярного растворителя,  $\eta$  – коэффициент вязкости растворителя,  $\tau_R$  – время вращательной диффузии,  $\tau_d$  – время затухания,  $\tau_i$  – время фотоизомеризации,  $Y_{tt\ tt}$  и  $Y_{tt\ ct}$  – выход фотоизомеризации для ttDPB→ttDPB и ttDPB→ctDPB.

| растворитель               | $f_p$ | $\eta$ (сП) | $\tau_R$ (пс) | $\tau_d$ (пс) | $\tau_i$ (пс) | $Y_{tt\ tt}$ | $Y_{tt\ ct}$ |
|----------------------------|-------|-------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| <i>n</i> -пентан           | 0     | 0.234       | 18.7          | 475           | 695           | 0.80         | 0.10         |
| изопентан                  | 0     | 0.225       | 20.7          | 446           | 635           | 0.80         | 0.14         |
| <i>n</i> -гексан           | 0     | 0.307       | 23.9          | 529           | 817           | 0.78         | 0.11         |
| <i>n</i> -гептан           | 0     | 0.418       | 29.0          | 574           | 930           | 0.78         | 0.10         |
| изооктан                   | 0     | 0.508       | 37.9          | 515           | 784           | 0.80         | 0.11         |
| <i>n</i> -октан            | 0     | 0.547       | 35.1          | 597           | 992           | 0.80         | 0.11         |
| <i>n</i> -декан            | 0     | 0.925       | 60.1          | 666           | 1198          | 0.83         | 0.11         |
| циклогексан                | 0     | 0.977       | 60.3          | 617           | 1048          | 0.84         | 0.10         |
| <i>n</i> -гексадекан       | 0     | 3.125       | 163           | 862           | 2027          | 0.91         | 0.07         |
| <i>n</i> -дибутиловый эфир | 0.199 | 0.689       | 50.8          | 368           | 488           | 0.72         | 0.22         |
| диэтиловый эфир            | 0.332 | 0.254       | 23.4          | 134           | 147           | 0.62         | 0.33         |
| тетрагидрофуран            | 0.423 | 0.486       | 41.1          | 109           | 118           | 0.63         | 0.18         |
| ацетонитрил                | 0.610 | 0.357       | 33.1          | 26.4          | 26.9          | 0.57         | 0.40         |
| метанол                    | 0.618 | 0.587       | 46.2          | 33.4          | 34.2          | 0.56         | 0.36         |
| этанол                     | 0.579 | 1.186       | 64.3          | 70.6          | 74.1          | 0.60         | 0.36         |

Для выяснения взаимного расположения и локализации возбужденных электронных состояний, возбуждаемого при однофотонном поглощении  $1B_u$  и доступного в результате двухфотонного поглощения  $2A_g$ , были получены спектры двухфотонного поглощения с фемтосекундной разверткой ttDPB в ацетонитриле с длиной волны возбуждения в диапазоне 620–675 нм (Рис. 36). Остаточное рассеяние импульса

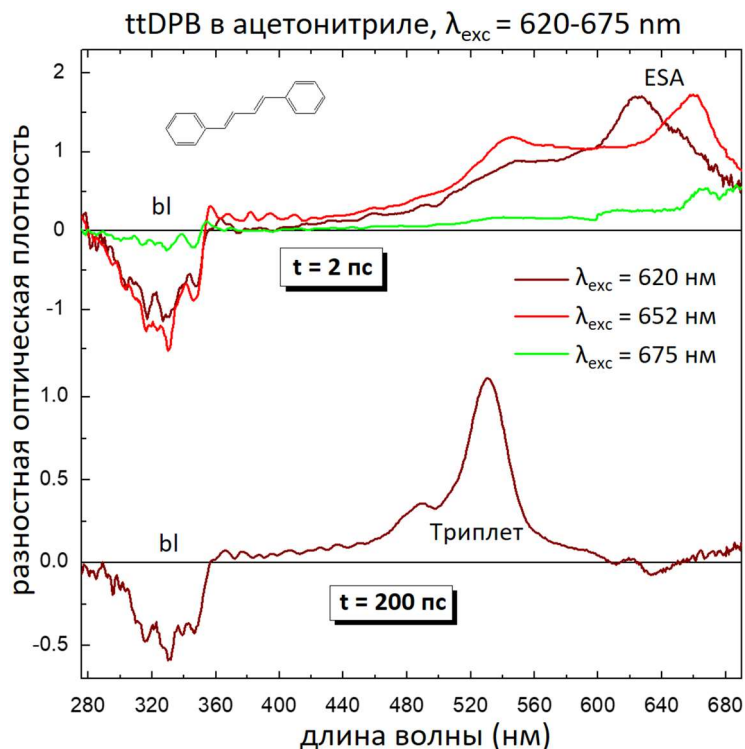


Рис. 36. Спектр двухфотонного поглощения с временной разверткой ttDPB в ацетонитриле при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 620\text{--}675$  нм.

возбуждения препятствует разумному сравнению слабых сигналов в красном диапазоне между 620–680 нм. Однако сравнение можно проводить в диапазоне 520–580 нм. В этом диапазоне ранний сигнал с  $\lambda_{\text{exc}} = 675$  нм сильно падает по сравнению с сигналом с  $\lambda_{\text{exc}} = 652$  нм. Уменьшение сигнала в 8 раз указывает на то, что переход  $S_0 \rightarrow 2^1A_g$  должен иметь место выше  $29630\text{ см}^{-1}$ , что соответствует двухфотонному возбуждению с длиной волны 675 нм, т.е. или более чем на  $1000\text{ см}^{-1}$  выше перехода

$S_0 \rightarrow 1^1B_u$ , наблюдаемого при 351 нм ( $28506\text{ см}^{-1}$ , Рис. 34).

Стоит подчеркнуть, что в газовой фазе состояние  $2^1A_g$  ниже  $1^1B_u$  на  $1100\text{ см}^{-1}$  [52–54]. Это интересно сравнить с двухфотонным поглощением в стилибене [146–151], где  $1^1B_u$  является нижайшим состоянием как в вакууме, так и в растворе, а два нижних возбужденных состояния  $1^1A_g$  располагаются выше: одно из них представляет собой довольно слабый переход на  $\sim 1000\text{ см}^{-1}$  выше  $1^1B_u$ , а более сильный переход на  $\sim 10000\text{ см}^{-1}$  выше  $1^1B_u$  [150, 151].

#### 4.3.1.2. Цис,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен

Спектры поглощения с фемтосекундной разверткой ctDPB в *n*-гексане и ацетонитриле при  $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм представлены на Рис. 37. Можно видеть более быструю эволюцию по сравнению с ttDPB. В *n*-гексане полоса вынужденного испускания сначала нарастает за 1.7 пс (Рис. 37, второй кадр), а затем затухает с  $\tau_d = 23$  пс (третий кадр).

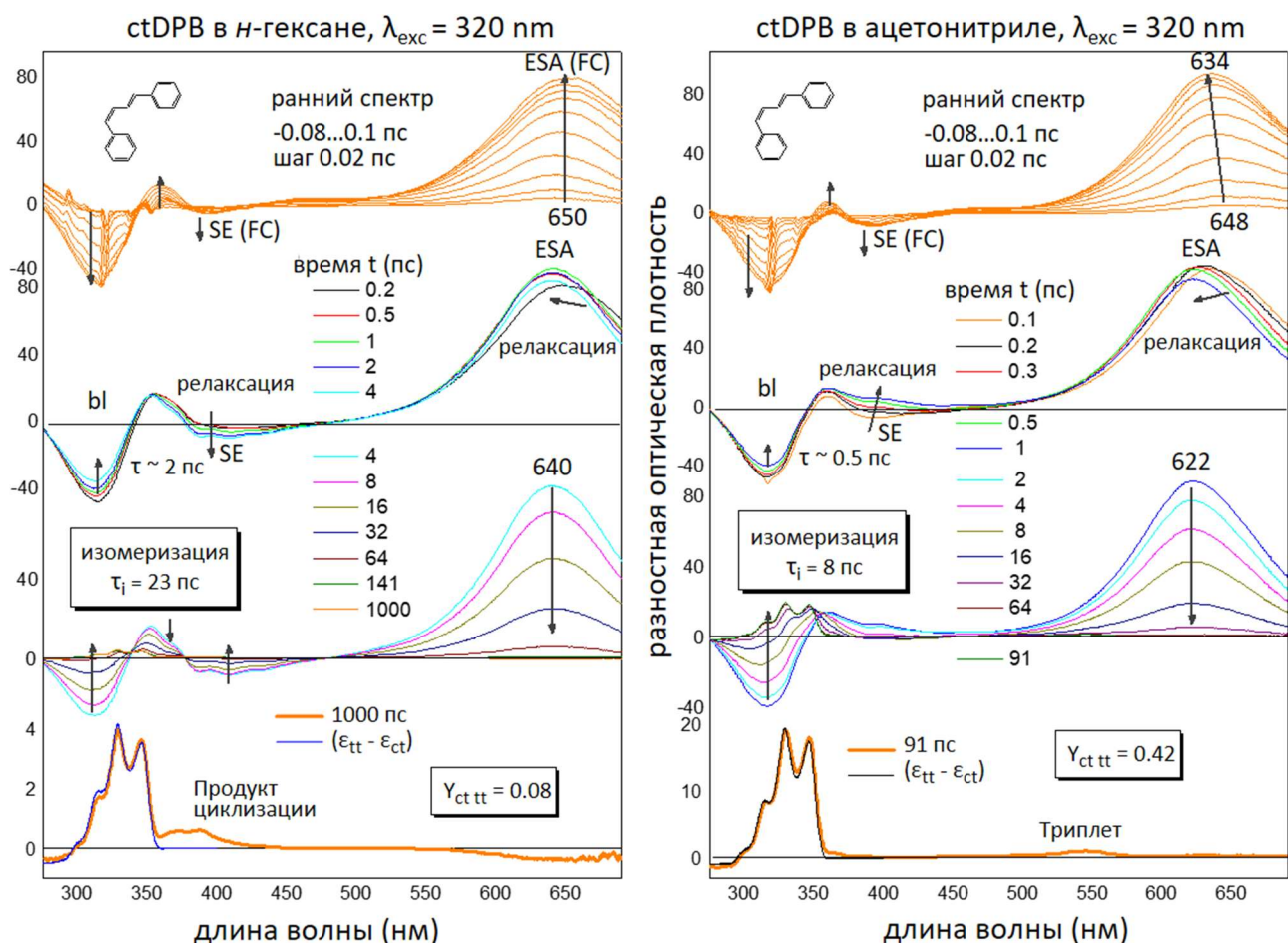


Рис. 37. Временная развёртка спектра поглощения ctDPB в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 320 нм.

Раннее синее смещение сигнала выцветания полосы поглощения основного состояния (bl) и полосы поглощения возбужденного состояния (ESA), а также появление полосы вынужденного испускания (SE) отражают внутримолекулярную релаксацию. В ацетонитриле эволюция происходит быстрее, с характеристическим временем фотоизомеризации 8 пс. Детальный анализ спектральной кинетики показывает, что полоса вынужденного испускания затухает за 0.7 пс, отражая переход  $S_1 \rightarrow P$ , за которым следует релаксация  $P \rightarrow S_0$  за 1.7 пс. Поздние спектры в нижней части Рис. 37 отражают продукты фотоизомеризации: изомеры ttDPB и ctDPB, вероятный продукт внутримолекулярной циклизации в *n*-гексане и ttDPB в триплетном состоянии в ацетонитриле. Стоит отметить, что выход фотоизомеризации  $Y_{ct\ tt}$  в ацетонитриле в 5 раз выше, чем в *n*-гексане, как и в случае ttDPB.

Вполне надежно выделить спектральный сигнал фантомного состояния в изомере ctDPB все еще невозможно. В *n*-гексане это связано с относительно медленным переходом  $S_1 \rightarrow P$  ( $\tau_d = 23$  пс), сравнимым с релаксацией ttDPB в ацетонитриле ( $\tau_d = 26$  пс), где *P*-состояние также не обнаруживается. Однако в ctDPB в ацетонитриле эволюция

происходит быстрее ( $\tau_d = 8$  пс), и здесь можно различить некоторые признаки фантомного состояния в области около 400 нм. В то время как в *n*-гексане за нарастанием интенсивности полос поглощения возбужденного состояния (ESA) и вынужденного испускания (SE) следует их согласованное затухание за 23 пс, в ацетонитриле имеет место спад интенсивности полос SE и ESA в диапазоне 354–444 нм, что может соответствовать переходу в состояние P за время 0.7 пс, с последующим затуханием P за 1.7 пс. Эта эволюция нарастающей и затухающей полосы фантомного состояния, накладывающейся на область полосы испускания, достаточно отстоит от основной полосы ESA с центром при 622 нм, затухающей за 8 пс.

#### 4.3.1.3. Цис,цис-1,4-дифенил-1,3-бутадиен

На Рис. 38 представлены спектры поглощения с фемтосекундной разверткой ссDPB при длине волны возбуждения 320 нм. В этом случае можно непосредственно наблюдать возникновение и затухание фантомного состояния по полосе поглощения возбужденного состояния при длине волны  $\approx 393$  нм.

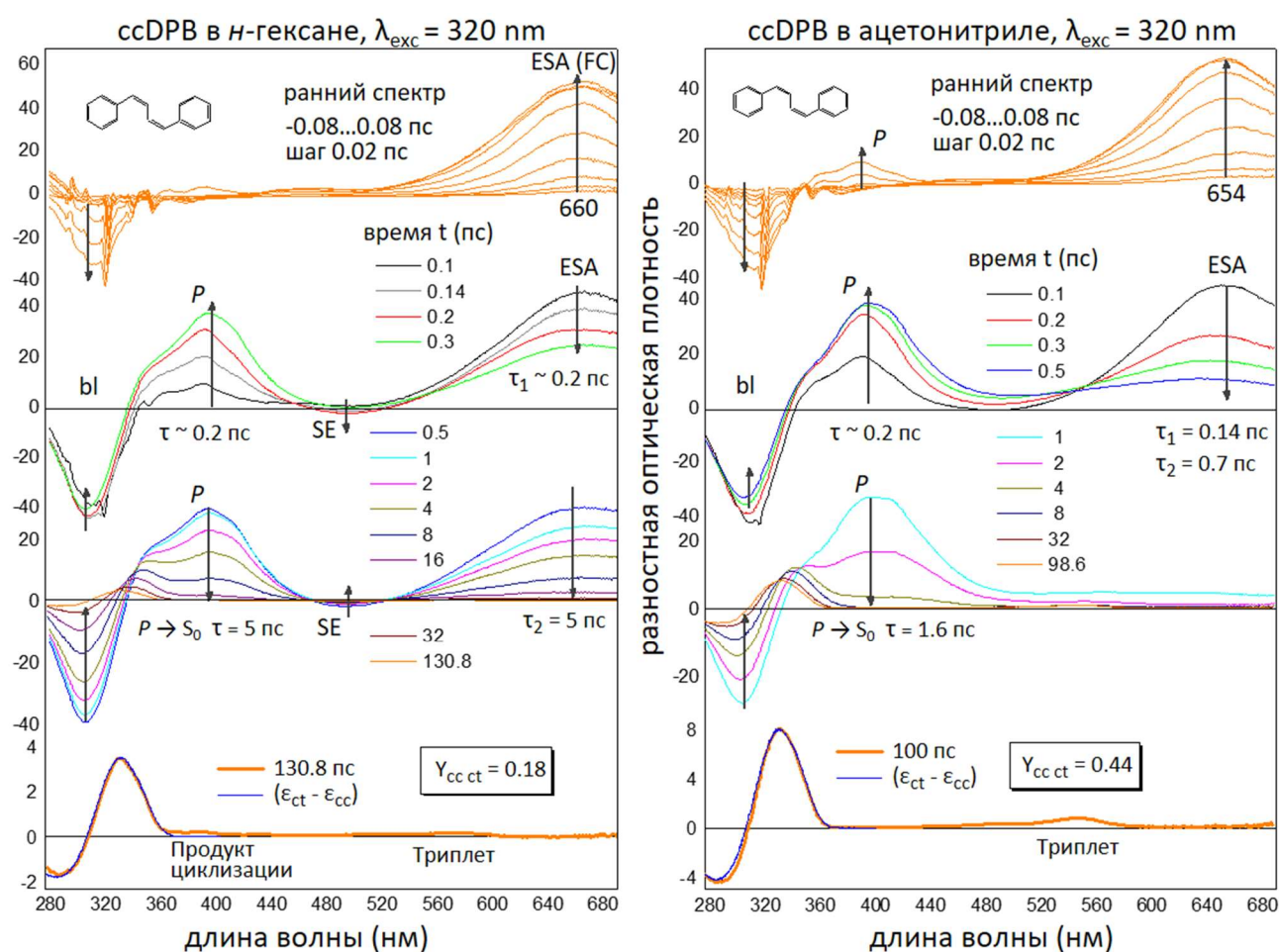


Рис. 38. Временная развёртка спектра поглощения ссDPB в *n*-гексане и ацетонитриле при длине волны возбуждения 320 нм.

Эта Р-полоса возникает в течение первых  $\sim 0,2$  пс (Рис. 38, вторые кадры) в обоих растворителях и затухает за 5 пс в *n*-гексане и 1.6 пс в ацетонитриле (третьи кадры). В *n*-гексане полоса ESA при 660 нм характеризуется двумя временами затухания: 0.2 пс и более медленным 5 пс. Это совпадает с характеристическими временами эволюции полосы фантомного состояния, что может отражать обратимое перераспределение заселенностей фантомного состояния и исходно возбуждаемого  $S_1$ . В ацетонитриле равновесие между ними, видимо, не достигается, так как затухание полосы ESA имеет биэкспоненциальный характер с константами 0.14 пс и 0.7 пс, а затухание фантомного состояния характеризуется единственным временем 1.6 пс. Так или иначе, оба растворителя позволяют четко зарегистрировать полосы фантомного состояния вследствие более медленного перехода  $P \rightarrow S_0$  по сравнению с предшествующей релаксацией  $S_1 \rightarrow P$ . Это способствует росту первоначальной заселенности Р-состояния, в отличие от случаев ttDPB и ctDPB в *n*-гексане. В поздних спектрах возникают продукты ctDPB и ccDPB, также прослеживаются слабые признаки триплетных состояний ccDPB в ацетонитриле, и вероятный продукт циклизации в *n*-гексане.

#### 4.3.2. Расчетные исследования фотохимии 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

Общепризнано, что для DPB в состоянии  $S_0$  предпочтительна анти-конформация по отношению к центральной одинарной С-С связи, поскольку в син-конформациях имеются неблагоприятные стерические затруднения и связанная с ними непланарность. Для проверки преобладания анти-ротамеров были проведены расчеты методом функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0/Def2-TZVPP (Табл. 12).

Табл. 12. Относительные энергии анти/син-ротамеров DPB, полученные на уровне PBE0/Def2-TZVPP.

| изомер/ротамер                               | Энергия, кДж/моль |
|----------------------------------------------|-------------------|
| <i>транс</i> -анти- <i>транс</i>             | 0.0               |
| <i>транс</i> -син- <i>транс</i>              | 16.9              |
| <i>транс</i> -анти- <i>цис</i>               | 11.8              |
| <i>транс</i> -син- <i>цис</i>                | 34.3              |
| <i>цис</i> -анти- <i>цис</i> -C <sub>2</sub> | 22.4              |
| <i>цис</i> -анти- <i>цис</i> -C <sub>i</sub> | 28.7              |
| <i>цис</i> -син- <i>цис</i>                  | 45.0              |

Большинство структур содержат только одну стационарную точку, причем фенильные фрагменты с *транс*-стороны находятся в плоскости с соседней двойной связью, а фенильные фрагменты с *цис*-стороны образуют с ней угол около  $35^\circ$  вследствие стерических эффектов. Единственным исключением является *цис*-анти-*цис*-конформация, в которой однонаправленные или противонаправленные повороты фенильных колец приводят к двум различным локальным минимумам.

Как следует из оценок Табл. 12, в состоянии равновесия при комнатной температуре доля син-ротамеров в основном состоянии составляет около 0.1% и даже меньше. Равновесие ротамеров обеспечивается очень низкими барьерами вращения, типичными для одинарных связей в сопряженных системах: расчетная энергия активации перехода *транс*-син-*транс*- в *транс*-анти-*транс*- составляет всего 22 кДж/моль. Следовательно, первоначально возбужденный ансамбль состоит только из анти-ротамеров, и в дальнейшем обсуждении будут подразумеваться именно анти-ротамеры. Как и в случае стильбена [121], *транс*/*цис*-изомеризация в анти-ротамере характеризуется положительной энергией 10–12 кДж/моль.

#### 4.3.2.1. Возбужденные состояния 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

Как было продемонстрировано в разделе 4.3.1, состояния  $2^1A_g$  и  $1^1B_u$  в ttDPB, доступные в результате двухфотонного и однофотонного возбуждения соответственно, меняют свой взаимный порядок при переходе от газа к жидкости. В газовой фазе состояние  $2^1A_g$  располагается примерно на  $1150\text{ см}^{-1}$  ниже  $1^1B_u$  [52-54], однако в растворе их порядок меняется, и  $1^1B_u$  становится  $S_1$ . Обычно подобное поведение объясняется более высокой поляризуемостью  $1^1B_u$  [60].

Для исследования такой перестановки сначала была проведена оптимизация возбужденных состояний  $S_1$  и  $S_2$  на уровне XMCQDPT2, а затем вычислена их поляризуемость путем численного дифференцирования энергии по амплитуде наложенного однородного электрического поля.

Согласно данным XMCQDPT2, в ttDPB при равновесной геометрии основного состояния состояние  $1^1B_u$  находится ниже  $2^1A_g$  на 0.28 эВ (Табл. 13), что противоречит экспериментальным результатам в газовой фазе [52-54]. Однако оптимизация стационарных точек на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$  демонстрирует результаты, соответствующие эксперименту.

Табл. 13. Энергии вертикальных переходов в нижние синглетные возбужденные состояния изомеров DPB (в эВ), полученные с помощью XMCQDPT2/Def2-TZVPP. В скобках указаны силы осциллятора  $f_{0i}$ .

|       | $E_{\text{возб}} (f_{0i}), \text{эВ}$ |             |             |
|-------|---------------------------------------|-------------|-------------|
|       | 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) |

Так, стационарная точка на поверхности  $S_1$  соответствует электронному состоянию  $2^1A_g$ , и величина 0-0 перехода составляет 3.56 эВ, а стационарная точка  $S_2$  располагается на 0.16 эВ выше и соответствует состоянию  $1^1B_u$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [52-54]. В стационарной точке  $1^1B_u$  вертикальный энергетический зазор с состоянием  $1^1A_g$  составляет всего 0.05 эВ, однако  $1^1B_u$  локально устойчиво по отношению к возможному нарушению симметрии вследствие взаимодействия с  $2^1A_g$ .

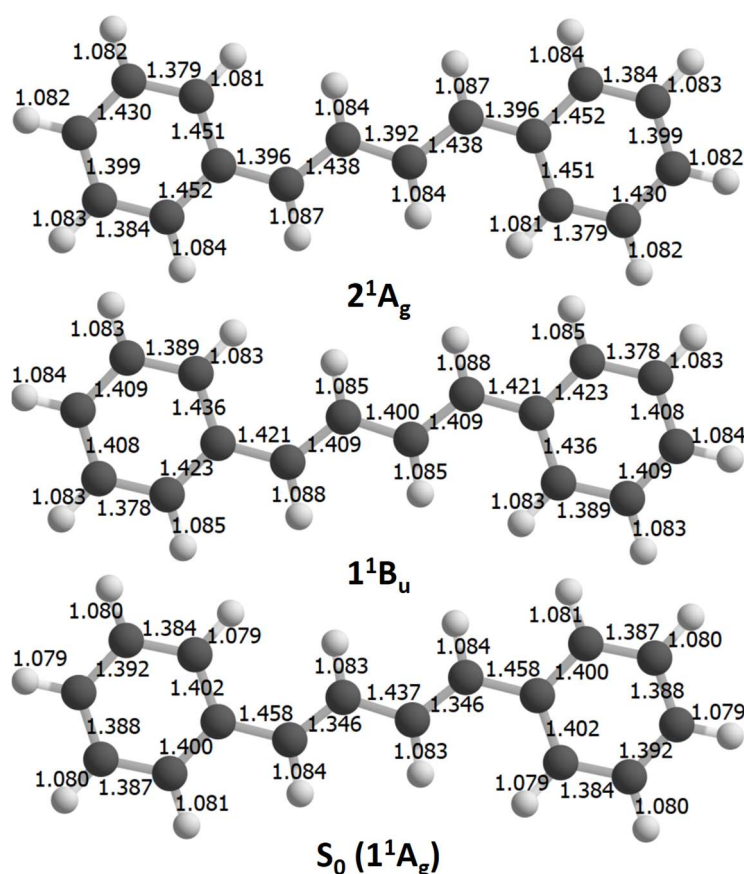


Рис. 39. Геометрии ttDPB, соответствующие минимумам состояний  $2^1A_g$  и  $1^1B_u$  (XMCQDPT2/Def2-TZVPP), а также  $S_0$  (PBE0/Def2-TZVPP).

Геометрии минимумов состояний  $2^1A_g$ ,  $1^1B_u$  и  $S_0$  ttDPB представлены на Рис. 39. Изменение геометрии в состоянии  $2^1A_g$  по сравнению с геометрией  $S_0$  более значительно, нежели в  $1^1B_u$ , поэтому для него и происходит более выраженная релаксация энергии после вертикального возбуждения. Обе структуры сохраняют планарность и симметрию  $C_{2h}$ . Это противоречит более ранним результатам CASSCF(4,4), дополненным точечными пересчетами методом ICMRCI [152], которые не обнаруживают планарных минимумов

в  $S_1$  и сообщают только о минимуме с сильно искривленной геометрией. Несмотря на это, экспериментальные данные явно подтверждают наши выводы.

Ключевые граничные орбитали ttDPB представлены на Рис. 40. Состояние  $1^1B_u$  порождается одноэлектронным возбуждением  $VZMO \rightarrow HBMO$ , составляющим около 80% по весу. Основные вклады в  $2^1A_g$  включают 30% двухэлектронного возбуждения  $(VZMO)^2 \rightarrow (HBMO)^2$  и два одноэлектронных возбуждения:  $VZMO-1 \rightarrow HBMO$  и  $VZMO \rightarrow HBMO+1$ , примерно по 15% каждого.

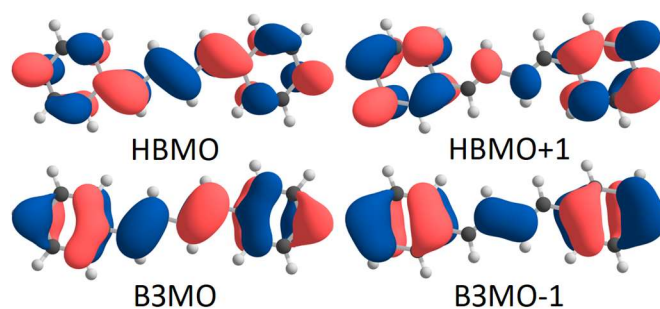


Рис. 40. Ключевые граничные орбитали ttDPB.

Несмотря на эквивалентность двойных связей между фенильными кольцами, VZMO и HBMO четко отделены от остальных граничных орбиталей, включая VZMO-1 и HBMO+1. VZMO орбиталь является связывающей по отношению к двойным связям, тогда как HBMO является разрыхляющей по отношению к этим связям и, соответственно, связывающей по отношению к одинарным связям Ph-C и C-C. В результате и в  $1^1B_u$ , и в  $2^1A_g$  длины одинарных и двойных связей почти выравниваются.

Взаимодействие близко расположенных состояний  $1^1B_u$  и  $2^1A_g$  неизбежно увеличивает поляризуемость в нижнем из них, то есть в  $2^1A_g$  в газовой фазе или в  $1^1B_u$  в растворе. Так, поляризуемость в стационарной точке  $1^1B_u$  в газовой фазе даже ниже, чем у  $2^1A_g$ . Поэтому более информативно сравнивать поляризуемость этих состояний после вычитания члена, ответственного за их взаимодействие, определяемого квадратом дипольного момента перехода между ними, отнесенным к величине энергетического зазора. Такая «скорректированная» изотропная поляризуемость достаточно стабильна по отношению к изменениям молекулярной геометрии и примерно в два раза выше в точке минимума состояния  $1^1B_u$ :  $25 \text{ \AA}^3$  в  $1^1B_u$  против  $12 \text{ \AA}^3$  в  $2^1A_g$ . Интересно, что значение поляризуемости основного состояния  $20 \text{ \AA}^3$  оказывается даже выше, чем среднее значение по двум возбужденным состояниям. Как следствие, энергия состояния  $2^1A_g$  в полярных растворителях должна даже увеличиваться.

Таким образом, переупорядочение возбужденных состояний в растворе действительно можно объяснить эффектами поляризуемости. Более высокая поляризуемость состояния  $1^1B_u$  в растворе обусловлена дипольным взаимодействием с одним из состояний  $^1A_g$ , расположенным на 1.8 эВ выше него. Это состояние  $^1A_g$  содержит те же основные конфигурации, что и состояние  $2^1A_g$ , но с обратными знаками

при однократных возбуждениях относительно двукратного. Дипольный момент перехода между этими взаимодействующими состояниями достигает 19–20 Д в зависимости от молекулярной геометрии.

Следует отметить, что рассчитанная поляризуемость подтверждает вывод о том, что состояние  $2^1A_g$  в ttDPB расположено более чем на  $1000\text{ см}^{-1}$  выше  $1^1B_u$  в *n*-гексане. Согласно спектроскопическому исследованию в работе [67], энергетический зазор между  $1^1B_u$  и  $S_0$  в *n*-гексане уменьшается на  $800\text{ см}^{-1}$  по сравнению с перфторированным *n*-гексаном. Следуя термодинамическим соображениям [60], можно предположить, что  $2^1A_g$  в перфторгексане может располагаться на  $\sim 200\text{ см}^{-1}$  ниже, чем  $1^1B_u$ . Ранее предполагалось, что неполярная сольватация стабилизирует состояние  $2^1A_g$  относительно  $S_0$  [58]. Однако мы видим, что  $\alpha(2^1A_g) < \alpha(S_0)$  и, кроме того,  $\alpha(S_0) - \alpha(2^1A_g) > \alpha(1^1B_u) - \alpha(S_0)$ , поэтому состояние  $2^1A_g$  скорее должно быть дестабилизировано относительно  $S_0$  и, возможно, стабилизировано сильнее, чем дестабилизировано состояние  $1^1B_u$ . Таким образом, если предположить, что степень стабилизации  $1^1B_u$  и дестабилизации  $2^1A_g$  в *n*-гексане и перфторгексане примерно одинакова, разность между  $2^1A_g$  и  $1^1B_u$  в *n*-гексане можно оценить как  $800 * 2 - 200 = 1400\text{ см}^{-1}$ .

Энергии вертикальных переходов в ctDPB и ccDPB представлены в Табл. 13. При увеличении числа *цис*-фрагментов в DPB, то есть переходе от ttDPB к ctDPB и далее к ccDPB, наблюдается последовательное увеличение энергии возбуждения в состояние, аналогичное по строению состоянию  $1^1B_u$  в ttDPB, которое согласуется со смещением полос поглощения в стационарных спектрах поглощения соответствующих изомеров на Рис. 34 (раздел 4.3.1) в синюю область.

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. 13). В ccDPB данное состояние преимущественно порождается одноэлектронным возбуждением ВЗМО→НВМО с весом 68%, а в состоянии, аналогичном  $2^1A_g$ , несколько сокращается вклад двухэлектронной конфигурации по сравнению с ttDPB: вес двухэлектронного возбуждения  $(ВЗМО)^2 \rightarrow (НВМО)^2$  составляет 19%, а вклад одноэлектронных возбуждений ВЗМО–1→НВМО и ВЗМО→НВМО+1 сохраняется равным 15% для каждого. В ctDPB состояние, аналогичное  $1^1B_u$ , оказывается

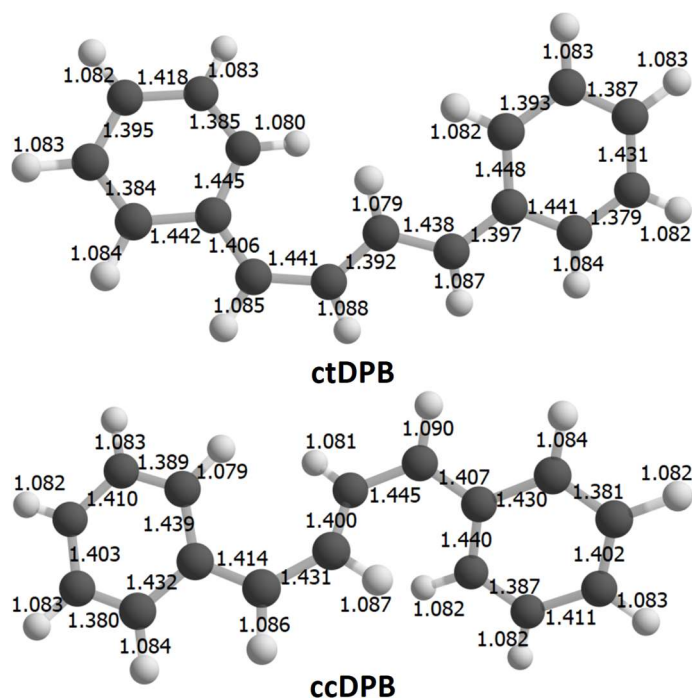


Рис. 41. Геометрии минимумов состояния  $S_1$  в ctDPB и ccDPB.

для состояния, аналогичного  $1^1B_u$ , на той или иной ППЭ. Состояние же, аналогичное  $2^1A_g$ , в обоих изомерах имеет стационарную точку на поверхности  $S_1$ . Соответствующие геометрии для изомеров ctDPB и ccDPB представлены на Рис. 41. 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.

#### 4.3.2.2. Фотоизомеризация 1,4-дифенил-1,3-бутадиена

В молекуле DPB состояние  $S_1$  в газовой фазе характеризуется довольно значительным вкладом двухэлектронного возбуждения  $(VMO)^2 \rightarrow (HMO)^2$ , что не позволяет рассматривать его с помощью метода TDDFT. Однако в растворе состояние  $1^1B_u$ , порождаемое одноэлектронным возбуждением, становится  $S_1$ , поэтому корректного рассмотрения  $1^1B_u$  можно достичь и с использованием TDDFT.

Барьер фотоизомеризации ttDPB в *n*-гексане, согласно экспериментальным данным раздела 4.3.1, не превышает  $1900\text{ см}^{-1}$  (Табл. 15), и выше, чем  $\approx 1050\text{ см}^{-1}$  в состоянии  $2^1A_g$  для изолированной молекулы [52, 53]. Но приведенные выше экспериментальные и теоретические оценки располагают  $2^1A_g$  в *n*-гексане как минимум на  $1000\text{ см}^{-1}$  выше  $1^1B_u$ , так что измеренный в настоящей работе барьер можно отнести к  $1^1B_u$ . Поэтому возбужденное состояние  $1^1B_u$  обозначается далее как  $S_1$ .

Для различных изомеров DPB в Табл. 14 представлены рассчитанные на уровне TD-PBE0/Def2-TZVPP энергии вертикального возбуждения  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $E_{exc}$ ), энергии

менее чистым, чем в остальных изомерах, и вклад конфигурации  $VMO \rightarrow HMO$  составляет около 45%. Основные вклады в состояние, аналогичное  $2^1A_g$ , составляют 26% двухэлектронного возбуждения  $(VMO)^2 \rightarrow (HMO)^2$  и два одноэлектронных возбуждения:  $VMO \rightarrow 1 \rightarrow HMO$  и  $VMO \rightarrow HMO+1$ , примерно по 15% каждого.

При оптимизации методом ХМСQDPT2 в ctDPB и ccDPB не было обнаружено самостоятельных минимумов

испускания  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $E_{em}$ ), энергии 0-0 перехода ( $E_{0-0}$ ) и относительные энергии изомеров ( $E_{rel}$ ) в стационарных точках. Геометрии изомеров в основном состоянии были получены с помощью PBE0/Def2-TZVPP, как было указано ранее.

Стоит отметить, что полученные методом TD-PBE0 энергии вертикальных переходов для изомеров DPB демонстрируют хорошее согласие с данными ХМСQDPT2, представленными в Табл. 13, что свидетельствует о его неплохой применимости 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.

Хотя конформация симметрии  $C_2$  в ccDPB несколько более устойчива в основном состоянии (Табл. 12), в возбужденном состоянии конформация симметрии  $C_i$  становится на 4.3 кДж/моль ниже по энергии, а небольшой барьер  $C_2$ - $C_i$  (1.3 кДж/моль) мгновенно преодолевается. В целом, ttDPB и *транс*-сторона в ctDPB остаются плоскими, что согласуется с данными ХМСQDPT2, тогда как в *цис*-областях участки с двойными связями становятся менее плоскими (как и в стильбене [153]) в пользу соседних одинарных связей, порядок которых увеличивается в  $S_1$ . Относительные энергии изомеров в  $S_1$  близки к таковым в  $S_0$  (Табл. 12) вероятно по тем же стерическим причинам. Стоит отметить, что зависимость энергии от числа *цис*-фрагментов не является линейной.

Табл. 14. 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                  | $E_{rel}(S_1)$ ,<br>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 ( $C_i$ )               |

Сканирование по торсионным координатам с релаксацией показывает, что даже в симметричных *транс,транс*- и *цис,цис*-конформациях две торсионные координаты не взаимодействуют, т. е. за поворотом вокруг одной из двойных связей не следует поворот вокруг второй, и со стороны второго торсионного угла молекула остается плоской. ВЗМО и НВМО, однако, почти в равной степени остаются делокализованными по обоим двойным связям, одна из которых повернута, а другая остается плоской.

Оптимизированные величины барьеров фотоизомеризации  $E_a$  представлены в Табл. 15 вместе со значениями, полученными из экспериментальных данных  $E_a^{exp}$  по формуле 31:

$$E_a^{exp} = RT \cdot \ln(\tau_i/\tau_0) \quad (31)$$

В формуле значение  $\tau_0 = 0.1$  пс для безбарьерной изомеризации взято из данных для стильбена [45] и его производных [48, 49, 145, 154], а  $RT=2.436$  кДж/моль.

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 удается зафиксировать. В целом высота энергетического барьера в Табл. 15 определяется энергией в соответствующих минимумах (крайний правый столбец Табл. 14), где различается количество стерических взаимодействий в *цис*- и *транс*-конфигурациях, а не энергией в переходном состоянии, где уменьшаются стерические различия. Стоит отметить, что оценки барьеров методом функционала плотности, TD-PBE0, позволяют по крайней мере правильно воспроизвести относительные тенденции, наблюдающиеся в экспериментальных данных.

Табл. 15. Величины барьеров изомеризации на поверхности  $S_1$ , полученные TD-PBE0 ( $E_a$ ) и из экспериментальных данных ( $E_a^{exp}$ ) фотоизомеризации, 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                                          |

Согласно данным TDDFT, энергетический барьер анти-син-вращения вокруг центральной C–C связи в  $S_1$  достигает 117 кДж/моль, и соответственно едва ли преодолит. Однако в спектрах поглощения наблюдаются продукты циклизации, подобные дигидрофенантрону, а в анти-конформации нет возможности для циклизации. Следовательно, если предполагаемые полосы в поздних спектрах дифенилбутадиенов действительно относятся к продуктам циклизации, то в изомерах DPB в возбужденном состоянии могут происходить анти-син-вращения. Кроме того, за биэкспоненциальным поведением в ctDPB и ccDPB может стоять дополнительная степень свободы. Однако

следует предположить, что такие анти-син-вращения могут происходить только после достижения фантомного состояния, и их описание потребовало бы, вероятно, привлечение многоконфигурационной теории возмущений.

## 5. Заключение

В настоящей работе было проведено детальное квантово-химическое исследование фотохимического поведения некоторых типов биарильных систем, различающихся как типом ароматических циклов, так и длиной сопряженного фрагмента между ними. В частности, были выяснены особенности строения возбужденных состояний бифенила и те отличия, которые возникают в результате его фторирования, были впервые теоретически рассмотрены *транс/цис*-фотоизомеризация 1,2-ди(3-фурил)этилена и возникновение альтернативных координат релаксации его возбужденных состояний при фторировании, а также было детально исследовано взаимное расположение нижних возбужденных состояний 1,4-дифенил-1,3-бутадиена и различия в кинетике фотоиндуцированных процессов в его различных изомерах. Сравнение экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов методом многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 подтвердили ее высокую надежность и достоверность. В то же время, удалось лучше понять степень достоверности расчетных данных, получаемых менее затратным нестационарным методом функционала плотности, а также то, в каких случаях желательна проверка его предсказаний с помощью подходов более высокого уровня.

На основании проведенных нами исследований можно сформулировать следующие основные 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.

Полученные нами результаты, а также общее состояние исследований в данной области указывают на перспективы дальнейшего развития данной работы. Прежде всего, анализ литературы показывает, что многие базовые биарильные системы вообще исследованы достаточно мало и в незамещенном виде, не говоря уже об их производных. Одним из примеров таких систем являются рассмотренные в настоящей работе дифурилэтилены, но довольно мало внимания уделено, например, и возбужденным состояниям биарильных систем на основе пиридина, ближайшего гетероциклического аналога бензола. Хотя трудно заранее предсказать, будут ли такие системы иметь практическую ценность, изучение динамики их возбужденных состояний будет, во всяком случае, иметь несомненное значение для фундаментальной фотохимии.

Кроме того, в настоящей работе был показан ряд интересных свойств возбужденных состояний, проявляемых в зависимости от особенностей химического замещения, и эти свойства также заслуживают более широкого исследования. Прежде всего, это эффекты изменения относительного расположения возбужденных состояний (в некоторых случаях способные приводить даже к их перестановке [45]) в результате взаимодействия сопряженной системы с неподеленными парами атомов фтора во

фторированных молекулах. Подобное поведение могло бы иметь место и при замещении другими функциональными группами, например эфирными, где атомы кислорода также несут неподеленные пары, энергия которых достаточно существенно отличается от энергии  $\pi$ -орбиталей сопряженной системы.

Затем, фторирование может, как оказывается, способствовать возникновению эффектов спонтанной поляризации, т.е. возникновения зарядовой асимметрии ароматических циклов, причем фотохимическое поведение получаемых цвиттер-ионных возбужденных состояний отличается от поведения неполярных состояний в незамещенных системах. Можно ожидать, что подобные эффекты свойственны не только фторированным молекулам. Например, представляется интересным исследование различных соединений на основе азотных гетероциклов, где неподеленные пары атомов азота могли бы передавать электрон сопряженной системе, как это имеет место в нижнем возбужденном состоянии азобензола [155].

Наконец, полифторирование биарильных систем может приводить к активации координаты выхода атомов фтора из плоскости ароматических циклов, т.е. порождать альтернативные механизмы релаксации возбуждений. Данные настоящей работы показывают, что этот эффект, изначально обнаруженный в полифторированных бензолах [102-104], довольно универсален и также проявляется в бифенилах и дифурилэтиленах. С другой стороны, он не был отмечен в перфторированном стильбене [45], а в перфторированном дифурилэтилене расчеты предсказали его только для *транс*-изомера. Отдельный интерес представляет взаимодействие эффектов нарушения планарности с эффектами спонтанной поляризации, поскольку данные настоящей работы указывают, что поляризация не характерна для случаев пирамидализации ароматических центров, в отличие от пирамидализации атомов этиленового мостика в диарилэтиленах. Таким образом, здесь открывается широкое поле для исследований динамики возбужденных состояний в зависимости от типа ароматических циклов, мотивов их замещения и *транс/цис*-изомерии. Несомненную важность будут представлять и исследования всех перечисленных выше особенностей возбужденных состояний в  $\alpha,\omega$ -диарилполиенах с более длинными полиеновыми мостиками, где можно ожидать большего числа возможных релаксационных координат, и отдельный интерес будет при этом

представлять влияние химического замещения на поведение низколежащего состояния с существенной долей двукратного возбуждения.

В заключение хочется указать и на необходимость дальнейшего исследования применимости различных квантово-химических подходов к описанию возбужденных состояний фотохимических систем. Это в особенности относится к случаям спонтанной поляризации. Так, в настоящей работе расчеты осуществлялись для изолированных молекул, что оправдано для неполярных состояний, но требует соответствующих поправок для состояний цвиттер-ионных. Между тем, представленные в настоящей работе результаты фемтосекундной спектроскопии для 1,4-дифенилбутадиена свидетельствуют о случаях заметного снижения барьеров сверхбыстрых переходов между неполярными и полярными состояниями в зависимости от растворителя, и было бы желательно точное количественное предсказание величин подобных эффектов. К сожалению, в случае невариационных методов расчета учет сольватации в рамках континуальных моделей связан с известными техническими сложностями, а представление сольватных молекул с помощью эффективных классических потенциалов не слишком хорошо разработано и применимо для органических растворителей. При этом наши расчетные данные указывают на нередкие случаи, когда в вариационном описании истинные электронные состояния оказываются перемешаны, что тем более затрудняет корректное описание сольватационных эффектов. Все эти сложности несомненно заслуживают дальнейшего внимания.

## 6. Список литературы

1. McLaughlin T. G., Clark L. B. The electronic spectrum of biphenyl // Chem. Phys. – 1978. – V. 31. – P. 11–18.
2. Drucker R. P., McClain W. M. Polarized two-photon studies of biphenyl and several derivatives // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – P. 2609–2615.
3. Dick B., Gonska H., Hohlneicher G. Two photon spectroscopy of dipole forbidden transitions III. Experimental determination of two photon absorption spectra including polarization control // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1981. – V. 85. – P. 746–754.
4. Dick B., Hohlneicher G. Two-photon spectroscopy of the biphenyl chromophore. The electronic excited states of biphenyl and fluorene below  $50000\text{ cm}^{-1}$  // Chem. Phys. – 1985. – V. 94. – P. 131–145.
5. 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.
6. Im H. S., Bernstein E. R. Geometry and torsional motion of biphenyl in the ground and first excited singlet state // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 88. – P. 7337–7347.
7. Takei Y., Yamaguchi T., Osamura Y., Fuke K., Kaya K. Electronic spectra and molecular structure of biphenyl and para-substituted biphenyls in a supersonic jet // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92. – P. 577–581.
8. Trotter J. The crystal and molecular structure of biphenyl // Acta Cryst. – 1961. – V. 14. – P. 1135–1140.
9. Hargreaves A., Rizvi S. H. The crystal and molecular structure of biphenyl // Acta Cryst. – 1962. – V. 15. – P. 365–373.
10. Wakayama N. I. Low-energy electronic transitions and phase transition of the biphenyl crystal // Chem. Phys. Lett. – 1981. – V. 83. – P. 413–417.
11. Pesteil P., Barbaron M. Spectres de fluorescence de cristaux aromatiques aux basses temperatures // J. Phys. Radium. – 1954. – V. 15. – P. 92–98.
12. Hochstrasser R. M., McAlpine R. D., Whiteman J. D. Low energy magnetic and electric dipole transitions of the biphenyl crystal // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 58. – P. 5078–5088.
13. Lim E. C., Li Y. H. Luminescence of biphenyl and geometry of the molecule in excited electronic states // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – P. 6416–6422.

14. Bree A., Zwarich R. A study of biphenyl crystal phosphorescence induced by impurities // *Mol. Cryst.* – 1969. – V. 5. – P. 369–379.
15. Hochstrasser R. M., Sung H., Wessel J. E. High resolution twophoton excitation spectra // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 58. – P. 4694–4695.
16. Hochstrasser R. M., Sung H. N. Electronic and vibrational states of biphenyl crystals using twophoton excitation spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 1977. – V. 66. – P. 3265–3275.
17. Petelenz P. Critical reconsideration of biphenyl fluorescence spectrum // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 57. – P. 5016–5017.
18. Lim E. C., Li Y. H. Luminescence of biphenyl: reexamination of its vibrational analysis // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 57. – P. 5017–5018.
19. Kanda Y., Shimada R., Sakai Y. The phosphorescence spectrum of biphenyl at 90°K // *Spectrochim. Acta.* – 1961. – V. 17. – P. 1–6.
20. Baca A., Rossetti R., Brus L. E. Structure and dynamics of the biphenyl ring torsion in solid neon and argon // *J. Chem. Phys.* – 1979. – V. 70. – P. 5575–5581.
21. Mank D., Raytchev M., Amthor S., Lambert C., Fiebig T. Femtosecond probing of the excited state absorption and structural relaxation in biphenyl derivatives // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 376. – P. 201–206.
22. Iwata K., Takeuchi S., Tahara T. Photochemical bimolecular reaction between biphenyl and carbon tetrachloride: observed ultrafast kinetics and diffusion-controlled reaction model // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 347. – P. 331–336.
23. Tsuzuki S., Tanabe K. Ab initio molecular orbital calculations of the internal rotational potential of biphenyl using polarized basis sets with electron correlation correction // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 139–144.
24. Arulmozhiraja S., Fujii T. Torsional barrier, ionization potential, and electron affinity of biphenyl—A theoretical study // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 10589–10594.
25. Karpfen A., Choi C. H., Kertesz M. Single-bond torsional potentials in conjugated systems: a comparison of ab initio and density functional results // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – P. 7426–7433.
26. Grein F. New theoretical studies on the dihedral angle and energy barriers of biphenyl // *Theochem.* – 2003. – V. 624. – P. 23–28.
27. Grein F. Twist angles and rotational energy barriers of biphenyl and substituted biphenyls // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106. – P. 3823–3827.

28. Tsuzuki S., Uchimarui T., Matsumura K., Mikami M., Tanabe K. Torsional potential of biphenyl: ab initio calculations with the Dunning correlation consisted basis sets // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 2858–2861.
29. Sancho-García J. C., Cornil J. Anchoring the torsional potential of biphenyl at the ab initio level: the role of basis set versus correlation effects // *J. Chem. Theory Comput.* – 2005. – V. 1. – P. 581–589.
30. Almenningen A., Bastiansen O., Fernholt L., Cyvin B. N., Cyvin S. J., Samdal S. Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state: Part 1. The molecular structure and normal coordinate analysis of normal biphenyl and perdeuterated biphenyl // *J. Mol. Struct.* – 1985. – V. 128. – P. 59–76.
31. Rubio M., Merchán M., Ortí E., Roos B. O. A theoretical study of the electronic spectrum of biphenyl // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 234. – P. 373–381.
32. Fukuda R., Ehara M. Electronic excited states and electronic spectra of biphenyl: a study using many-body wavefunction methods and density functional theories // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 17426–17434.
33. Hoekstra A., Meertens P., Vos A. Refinement of the crystal structure of trans-stilbene (TSB). The molecular structure in the crystalline and gaseous phases // *Acta Crystallogr. B.* – 1975. – V. 31. – P. 2813–2817.
34. Traetteberg M., Frantsen E. B., Mijlhoff F. C., Hoekstra A. A gas electron diffraction study of the molecular structure of trans-stilbene // *J. Mol. Struct.* – 1975. – V. 26. – P. 57–68.
35. Rademacher P., Marzinzik A. L., Kowski K., Weiß M. E. Photoelectron spectra, electronic structures, and conformational properties of (E)-stilbene, styrylthiophenes, and (thienylethenyl)pyridines // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – V. 2001. – P. 121–130.
36. Celebre G., De Luca G., Di Pietro M. E. Conformational distribution of trans-stilbene in solution investigated by liquid crystal NMR spectroscopy and compared with in vacuo theoretical predictions // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2876–2885.
37. Myers A. B., Trulson M. O., Mathies R. A. Quantitation of homogeneous and inhomogeneous broadening mechanisms in trans-stilbene using absolute resonance Raman intensities // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 83. – P. 5000–5006.
38. Kovalenko S. A., Dobryakov A. L., Ioffe I. N., Ernsting N. P. Evidence for the phantom state in photoinduced cis–trans isomerization of stilbene // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – V. 493. – P. 255–258.

39. Saltiel J. Perdeuteriostilbene. The role of phantom states in the cis-trans photoisomerization of stilbenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 1036–1037.
40. Orlandi G., Siebrand W. Model for the direct photo-isomerization of stilbene // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – V. 30. – P. 352–354.
41. Syage J. A., Lambert W. R., Felker P. M., Zewail A. H., Hochstrasser R. M. Picosecond excitation and trans-cis isomerization of stilbene in a supersonic jet: dynamics and spectra // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 88. – P. 266–270.
42. Syage J. A., Felker P. M., Zewail A. H. Picosecond dynamics and photoisomerization of stilbene in supersonic beams. II. Reaction rates and potential energy surface // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 84. – P. 4706–4723.
43. Felker P. M., Zewail A. H. Rates of photoisomerization of trans-stilbene in isolated and solvated molecules: experiments on the deuterium isotope effect and RRKM behavior // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 5402–5411.
44. Schroeder J., Troe J., Vöhringer P. Pressure dependence of solvent-induced barrier shifts in the photoisomerization of trans-stilbene // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 203. – P. 255–260.
45. Ioffe I. N., Quick M., Quick M. T., Dobryakov A. L., Richter C., Granovsky A. A., Berndt F., Mahrwald R., Ernsting N. P., Kovalenko S. A. Tuning stilbene photochemistry by fluorination: state reordering leads to sudden polarization near the Franck–Condon region // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 15265–15274.
46. Nikowa L., Schwarzer D., Troe J. Viscosity and solvent dependence of low-barrier processes: photoisomerization of cis-stilbene in compressed liquid solvents // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 97. – P. 4827–4835.
47. Todd D. C., Jean J. M., Rosenthal S. J., Ruggiero A. J., Yang D., Fleming G. R. Fluorescence upconversion study of cis-stilbene isomerization // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 93. – P. 8658–8668.
48. Krohn O. A., Quick M., Ioffe I. N., Mazaleva O. N., Lenoir D., Detert H., Kovalenko S. A. Time-resolved photochemistry of stiffened stilbenes // *J. Phys. Chem. B.* – 2019. – V. 123. – P. 4291–4300.
49. 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.

50. Dobryakov A. L., Quick M., Richter C., Knie C., Ioffe I. N., Granovsky A. A., Mahrwald R., Ernsting N. P., Kovalenko S. A. Photoisomerization pathways and Raman activity of 1,1'-difluorostilbene // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146. – P. 044501.
51. Heimbrook L. A., Kohler B. E., Spiglanin T. A. Free jet excitation and emission spectra of diphenylbutadiene // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1983. – V. 80. – P. 4580–4584.
52. Shepanski J. F., Keelan B. W., Zewail A. H. Diphenylbutadiene in supersonic jets: spectroscopy and picosecond dynamics // *Chem. Phys. Lett.* – 1983. – V. 103. – P. 9–14.
53. Amirav A., Sonnenschein M., Jortner J. Interstate coupling and dynamics of excited singlet states of isolated diphenylbutadiene // *Chem. Phys.* – 1986. – V. 102. – P. 305–312.
54. Heimbrook L. A., Kohler B. E., Spiglanin T. A. Free jet excitation and emission spectra of diphenylbutadiene // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 1983. – V. 80. – P. 4580–4584.
55. Bennett J. A., Birge R. R. Two-photon spectroscopy of diphenylbutadiene. The nature of the lowest-lying  $1A_g^*-\pi\pi^*$  state // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 73. – P. 4234–4246.
56. Swofford R. L. Two-photon absorption studies of diphenylbutadiene: the location of a  $1A_g$  excited state // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 59. – P. 5740–5741.
57. Fang H. L., Gustafson T. L., Swofford R. L. Two-photon absorption photothermal spectroscopy using a synchronously pumped picosecond dye laser. Thermal lensing spectra of naphthalene and diphenylbutadiene // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78. – P. 1663–1669.
58. Itoh T. Fluorescence spectra and the  $2^1A_g$  level of 1,4-diphenylbutadiene in perfluorohexane and perfluoropentane // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 342. – P. 550–554.
59. Kohler B. E., Itoh T. Fluorescence from the  $1^1B_u$  state of diphenylhexatriene: inversion of the  $1^1B_u$  and  $2^1A_g$  levels in carbon disulfide // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 5120–5122.
60. Itoh T., Numata Y., Suzuka I. Fluorescence spectra of all trans 1,4-diphenylbutadiene obtained by the two-photon excitation into the  $2^1A_g$  state // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 445. – P. 179–182.
61. Saltiel J., Krishna T. R. S., Laohhasurayotin K., Ren Y., Phipps K., Davis P. H., Yee W. A. Medium effects on the direct cis–trans photoisomerization of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene in solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – P. 2120–2129.

62. Velsko S. P., Fleming G. R. Photochemical isomerization in solution. Photophysics of diphenyl butadiene // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – P. 3553–3562.
63. Courtney S. H., Fleming G. R. Search for the kramers theory turnover: photochemical isomerization at very low viscosities // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 103. – P. 443–446.
64. Yee W. A., Hug S. J., Kliger D. S. Direct and sensitized photoisomerization of 1,4-diphenylbutadienes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 2164–2169.
65. Eastman Jr. L. R., Zarnegar B. M., Butler J. M., Whitten D. G. Unusual case of selectivity in a photochemical reaction. Photoisomerization of unsymmetrical 1,3-dienes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96. – P. 2281–2283.
66. Anderton R. M., Kauffman J. F. Photoisomerization rates of diphenylbutadiene in n-alcohols: dielectric-dependent activation energies determined via fits to Kramers expression // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 12125–12132.
67. 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.
68. Allen M. T., Whitten D. G. The photophysics and photochemistry of  $\alpha,\omega$ -diphenylpolyene singlet states // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89. – P. 1691–1702.
69. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136. – P. 864–871.
70. Levy M., Perdew J. P. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 32. – P. 2010–2021.
71. Lieb E. H., Oxford S. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy // *Int. J. Quant. Chem.* – 1981. – V. 19. – P. 427–439.
72. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – P. 1133–1138.
73. Slater J. C. The theory of complex spectra // *Phys. Rev.* – 1929. – V. 34. – P. 1293–1322.
74. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – P. 5048–5049.
75. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 13244–13249.

76. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
77. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P. 566–569.
78. Perdew J. P., Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8800–8802.
79. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
80. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – P. 1040–1046.
81. Perdew J. P., Kurth S., Zupan A., Blaha P. Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 2544–2547.
82. Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – P. 146401.
83. Staroverov V. N., Scuseria G. E. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: molecules and hydrogen-bonded complexes // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 12129–12137.
84. Perdew J. P., Tao J. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – P. 6898–6911.
85. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110. – P. 6158–6170.
86. Hoe W.-M., Cohen A. J., Handy N. C. Assessment of a new local exchange functional OPTX // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 341. – P. 319–328.
87. W. Gill P. M., Adamson R. D., Pople J. A. Coulomb-attenuated exchange energy density functionals // *Mol. Phys.* – 1996. – V. 88. – P. 1005–1009.
88. Leininger T., Stoll H., Werner H.-J., Savin A. Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 275. – P. 151–160.

89. Runge E., Gross E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52. – P. 997–1000.
90. Granovsky A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 214113.
91. Nakano H. Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self-consistent-field reference functions // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. – P. 7983–7992.
92. Pinckard J. H., Wille B., Zechmeister L. A comparative study of the three stereoisomeric 1,4-diphenylbutadienes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 1938–1944.
93. Dobryakov A. L., Kovalenko S. A., Weigel A., Pérez-Lustres J. L., Lange J., Müller A., Ernsting N. P. Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing // *Rev. Sci. Instrum.* – 2010. – V. 81. – P. 113106.
94. Granovsky A. A. Firefly v. 8.2.1. – 2017.
95. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
96. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2. – P. 73–78.
97. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2017. – V. 8. – P. e1327.
98. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 3297–3305.
99. Weigend F., Häser M. RI-MP2: first derivatives and global consistency // *Theor. Chem. Acc.* – 1997. – V. 97. – P. 331–340.
100. Weigend F., Häser M., Patzelt H., Ahlrichs R. RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 294. – P. 143–152.
101. 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.

102. Kovalenko S. A., Dobryakov A. L., Farztdinov V. Detecting electronic coherence in excited-state electron transfer in fluorinated benzenes // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 068301.
103. 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.
104. Sala M., Egorova D. Imaging large amplitude out-of-plane motion in photoexcited pentafluorobenzene using time-resolved photoelectron spectroscopy: a computational study // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2018. – V. 17. – P. 1036–1038.
105. Kishimoto N., Hagihara Y., Ohno K., Knippenberg S., Francois J. P., Deleuze M. S. Probing the shape and stereochemistry of molecular orbitals in locally flexible aromatic chains: a penning ionization electron spectroscopy and Green's function study of the electronic structure of biphenyl // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 10535–10546.
106. Johansson M. P., Olsen J. Torsional barriers and equilibrium angle of biphenyl: reconciling theory with experiment // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – P. 1460–1471.
107. Barclay M. S., Quincy T. J., Williams-Young D. B., Caricato M., Elles C. G. Accurate assignments of excited-state resonance Raman spectra: a benchmark study combining experiment and theory // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – V. 121. – P. 7937–7946.
108. Perkins M. A., Cline L. M., Tschumper G. S. Torsional profiles of thiophene and furan oligomers: probing the effects of heterogeneity and chain length // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. – V. 125. – P. 6228–6237.
109. Bloom J., Wheeler S. Benchmark torsional potentials of building blocks for conjugated materials: bifuran, bithiophene, and biselenophene // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – V. 10. – P. 3647–3655.
110. Pérez-Jiménez A. J., Sancho-García J. C., Pérez-Jordá J. M. Torsional potential of 4,4'-bipyridine: Ab initio analysis of dispersion and vibrational effects // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 134309.
111. Battaglia S., Lindh R. Extended dynamically weighted CASPT2: the best of two worlds // *J. Chem. Theory Comput.* – 2020. – V. 16. – P. 1555–1567.
112. Beenken W. J. D., Lischka H. Spectral broadening and diffusion by torsional motion in biphenyl // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 144311.

113. 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.
114. Bastiansen O., Samdal S. Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state: Part 4. Barrier of internal rotation in biphenyl, perdeuterated biphenyl and seven non-ortho-substituted halogen derivatives // *J. Mol. Struct.* – 1985. – V. 128. – P. 115–125.
115. Parac M., Grimme S. A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Chem. Phys.* – 2003. – V. 292. – P. 11–21.
116. Richard R. M., Herbert J. M. Time-dependent density-functional description of the  $^1L_a$  state in polycyclic aromatic hydrocarbons: charge-transfer character in disguise? // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – P. 1296–1306.
117. Kuritz N., Stein T., Baer R., Kronik L. Charge-transfer-like  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitations in time-dependent density functional theory: a conundrum and its solution // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – P. 2408–2415.
118. Bâldea I. Floppy molecules as candidates for achieving optoelectronic molecular devices without skeletal rearrangement or bond breaking // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 30842–30851.
119. Angeli C., Improta R., Santoro F. On the controversial nature of the  $1^1B_u$  and  $2^1B_u$  states of trans-stilbene: the n-electron valence state perturbation theory approach // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 174307.
120. 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.
121. Ioffe I. N., Granovsky A. A. Photoisomerization of stilbene: the detailed XMCQDPT2 treatment // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 4973–4990.
122. Kleinman L. Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. 12042–12045.
123. Teale A. M., Proft F. D., Tozer D. J. Orbital energies and negative electron affinities from density functional theory: insight from the integer discontinuity // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V. 129. – P. 044110.
124. Tozer D. J. Relationship between long-range charge-transfer excitation energy error and integer discontinuity in Kohn–Sham theory // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 12697–12699.

125. Tozer D. J., Proft F. D. Computation of the hardness and the problem of negative electron affinities in density functional theory // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – P. 8923–8929.
126. Gritsenko O. V., Mentel Ł. M., Baerends E. J. On the errors of local density (LDA) and generalized gradient (GGA) approximations to the Kohn-Sham potential and orbital energies // *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 144. – P. 204114.
127. Zhang G., Musgrave C. B. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111. – P. 1554–1561.
128. Van Meer R., Gritsenko O. V., Baerends E. J. Physical meaning of virtual Kohn–Sham orbitals and orbital energies: an ideal basis for the description of molecular excitations // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – V. 10. – P. 4432–4441.
129. Baerends E. J., Gritsenko O. V., van Meer R. The Kohn–Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: the physical meaning of occupied and virtual Kohn–Sham orbital energies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 16408–16425.
130. Bartocci G., Galiazzi G., Ginocchietti G., Mazzucato U., Spalletti A. Effect of thienyl groups on the photoisomerization and rotamerism of symmetric and asymmetric diaryl-ethenes and diaryl-butadienes // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2004. – V. 3. – P. 870–877.
131. Minezawa N., Gordon M. S. Photoisomerization of stilbene: a spin-flip density functional theory approach // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – P. 7901–7911.
132. Mlakić M., Mandić L., Basarić N., Mihaljević B., Pavošević F., Škorić I. Substituents affect the mechanism of photochemical E-Z isomerization of diarylethene triazoles via adiabatic singlet excited state pathway or via triplet excited state // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2022. – V. 422. – P. 113567.
133. Budyka M. F. Does one-photon photocyclization of trans-diarylethylenes involve adiabatic trans-to-cis photoisomerization? Potential energy surface calculations for 1-styrylnaphthalene // *Int. J. Quant. Chem.* – 2012. – V. 112. – P. 2643–2649.
134. Bonačić-Koutecký V., Bruckmann P., Hiberty P., Koutecký J., Leforestier C., Salem L. Sudden polarization in the zwitterionic  $Z_1$  excited states of organic intermediates. Photochemical Implications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1975. – V. 14. – P. 575–576.
135. Bersuker I. B. Pseudo-Jahn–Teller effect — a two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 1351–1390.

136. Fuß W., Kosmidis C., Schmid W. E., Trushin S. A. The lifetime of the perpendicular minimum of cis-stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 385. – P. 423–430.
137. Repinec S. T., Sension R. J., Szarka A. Z., Hochstrasser R. M. Femtosecond laser studies of the cis-stilbene photoisomerization reactions: the cis-stilbene to dihydrophenanthrene reaction // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 25. – P. 10380–10385.
138. Rodier J. M., Myers A. B. Cis-stilbene photochemistry: solvent dependence of the initial dynamics and quantum yields // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 10791–10795.
139. Saltiel J., Waller A. S., Sears Jr. D. F. Dynamics of cis-stilbene photoisomerization: the adiabatic pathway to excited trans-stilbene // J. Photochem. Photobiol. A. – 1992. – V. 65. – P. 29–40.
140. Harabuchi Y., Keipert K., Zahariev F., Taketsugu T., Gordon M. S. Dynamics simulations with spin-flip time-dependent density functional theory: photoisomerization and photocyclization mechanisms of cis-stilbene in  $\pi\pi^*$  states // J. Phys. Chem. A. – 2014. – V. 118. – P. 11987–11998.
141. Harabuchi Y., Yamamoto R., Maeda S., Takeuchi S., Tahara T., Taketsugu T. Ab initio molecular dynamics study of the photoreaction of 1,1'-dimethylstilbene upon  $S_0 \rightarrow S_1$  excitation // J. Phys. Chem. A. – 2016. – V. 120. – P. 8804–8812.
142. Tsutsumi T., Harabuchi Y., Yamamoto R., Maeda S., Taketsugu T. On-the-fly molecular dynamics study of the excited-state branching reaction of  $\alpha$ -methyl-cis-stilbene // J. Chem. Phys. – 2018. – V. 515. – P. 564–571.
143. Quick M. T., Quick M., Ioffe I. N., Richter C., Mahrwald R., Druzhinin S., Kovalenko S. A. Transient rotamerism and photoisomerization dynamics of trans- and cis-naphthylstilbene // J. Phys. Chem. B. – 2020. – V. 124. – P. 1049–1064.
144. 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.
145. Quick M., Dobryakov A. L., Ioffe I. N., Berndt F., Mahrwald R., Ernsting N. P., Kovalenko S. A. Rotamer-specific photoisomerization of difluorostilbenes from transient absorption and transient Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. B. – 2018. – V. 122. – P. 1049–1059.

146. Fuke K., Sakamoto S., Ueda M., Itoh M. Two-photon absorption spectrum of trans-stilbene: trans-cis photoisomerization via upper  $^1A_g$  state // Chem. Phys. Lett. – 1980. – V. 74. – P. 546–548.
147. Hohlneicher G., Dick B. Experimental determination of the low-lying excited states of trans-stilbene // J. Photochem. – 1984. – V. 27. – P. 215–231.
148. Hohlneicher G., Wrzal R., Lenoir D., Frank R. Two-photon spectra of stiff stilbenes: a contribution to the assignment of the low lying electronically excited states of the stilbene system // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 8969–8975.
149. Bao J., Weber P. M. Ultrafast dynamics of highly excited trans-stilbene: a different twist // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – V. 1. – P. 224–227.
150. Houk L., Zheldakov I. L., Tommey T. A., Elles C. G. Two-photon excitation of trans-stilbene: spectroscopy and dynamics of electronically excited states above  $S_1$  // J. Phys. Chem. B. – 2015. – V. 119. – P. 9335–9344.
151. De Wergifosse M., Houk A. L., Krylov A. I., Elles C. G. Two-photon absorption spectroscopy of trans-stilbene, cis-stilbene, and phenanthrene: theory and experiment // J. Chem. Phys. – 2017. – V. 146. – P. 144305.
152. Zheng X., Zhai G., Gao W., Lei Y., Yu L., Zhu C. Photoisomerization mechanisms from trans, trans-1,4-diphenyl-1,3-butadiene: CASSCF on-the-fly trajectory surface hopping dynamic simulations // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 8971–8979.
153. Kovalenko S. A., Schanz R., Hennig H., Ernsting N. P. Cooling dynamics of an optically excited molecular probe in solution from femtosecond broadband transient absorption spectroscopy // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115. – P. 3256–3273.
154. Freile M. L., Risso S., Curaqueo A., Zamora M. A., Enriz R. D. Ab initio conformational study of vinylogues. 2-Butene, stilbene and their conjugated polyenes // Theochem. – 2005. – V. 731. – P. 107–114.
155. Bandara H. M. D., Burdette S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – P. 1809–1825.

## Список сокращений и условных обозначений

|                 |                                                                                                                                                             |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ВЗМО</b>     | высшая занятая молекулярная орбиталь                                                                                                                        |
| <b>МО</b>       | молекулярная орбиталь                                                                                                                                       |
| <b>НВМО</b>     | низшая вакантная молекулярная орбиталь                                                                                                                      |
| <b>ППЭ</b>      | поверхность потенциальной энергии                                                                                                                           |
| <b>DFT</b>      | density functional theory, теория функционала плотности                                                                                                     |
| <b>TDDFT</b>    | time dependent density functional theory, нестационарный метод функционала плотности                                                                        |
| <b>XMCQDPT2</b> | extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory of second order, многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений второго порядка |

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, д.ф.-м.н. Илье Нафтольевичу Иоффе, за конструктивные обсуждения и помощь в разрешении трудных вопросов, а также за всестороннюю поддержку. Автор также выражает глубокую признательность научному коллективу группы сверхбыстрой спектроскопии Гумбольдтовского университета г. Берлина, в особенности, С. А. Коваленко и М. Квику за совместную продуктивную работу.

Автор глубоко благодарит своих близких за неоценимую и всестороннюю поддержку и понимание, а также коллектив лаборатории термохимии за создание теплой и дружественной рабочей атмосферы.

Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (грант 19-33-90297, «Аспиранты»).