

При численном анализе кинетики разделения и рекомбинации зарядов в диадах энергия реорганизации высокочастотных внутримолекулярных мод не варьировалась, а выбиралась фиксированной. Число активных высокочастотных внутримолекулярных мод полагалось равным 5 и их частоты и энергии реорганизации [3] считались одинаковыми на стадиях разделения и рекомбинации зарядов. Динамические свойства растворителя характеризуются автокорреляционной функцией вида: $X(t) = \sum x_i e^{-t/\tau_i}$ где τ_i и x_i – время и вес i -ой релаксационной моды, t – время. В расчетах использовались параметры тетрагидрофурана (быстрый растворитель) и толуола (медленный растворитель) [4].

Результаты численного моделирования кинетики в диадах после их фотовозбуждения позволяют сформулировать следующие тренды: (1) кинетика населенности состояния с разделенными зарядами диады не является экспоненциальной в рамках исследованных параметров модели [5]; (2) в узкой области малых значений $|ΔG_{CR}|$ (от 0,15 до 0,2 эВ) возможен набор параметров, когда эффективная константа скорости рекомбинации зарядов k_{CR} падает (рис. 2). Эта тенденция исчезает при увеличении матричного элемента перехода V_{CR} и уменьшении времени τ_I , соответствующей инерционной компоненте функции релаксации растворителя, и энергетической щели $|ΔG_{SIS2}| = |ΔG_{CR}| + |ΔG_{CS}|$; (3) формирование состояния с разделенными зарядами происходит наиболее энергетически эффективно при увеличении энергетической щели $|ΔG_{SIS2}|$ (рис.3) и матричного элемента перехода на стадии разделения зарядов V_{CS} .

Список публикаций:

- [1] S.V. Feskov, V. A. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*. – 2016. – V. 29. – P. 48-72.
 [2] V.A. Mikhailova, R. Malykhin, A.I. Ivanov // *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2018, V. 17, P. 607-616.
 [3] A. Myers Kelly // *J. Phys. Chem. A.*, 1999, V. 103, P. 6891-6903.
 [4] Maroncelli M., Kumar V. P., Papazyan A. A // *J. Phys. Chem*, 1993, V. 97, P. 13–17.
 [5] Михайлова В.А., Фунин С.В., Минакова Е.Н. // *Студенческий вестник: научный журнал*. – № 24(74). – М., Изд. «Интернаука», 2019.

Инфракрасная спектральная динамика в фотовозбужденных квадрупольных молекулах с нарушенной симметрией: восстановление колебательных параметров

Назаров Алексей Евгеньевич

Волгоградский государственный университет

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.

nazarov.alexey@volsu.ru

Физико-химические процессы, протекающие в квадрупольных молекулах вида А-π-D-π-A (и в аналогичных триадах D-π-A-π-D), где А и D являются электронным акцептором и донором, соответственно, представляют большой интерес в связи с их применением во множестве технологий, включая флуоресцентную визуализацию биохимических процессов, фототерапию, а также фотополимеризацию. Для целенаправленного создания молекул с требуемыми характеристиками необходима разработка соответствующей теории и методов моделирования. Главной целью работы является разработка метода восстановления параметров молекулы DAD на основе данных ИК спектров однофотонного поглощения в пикосекундной области.

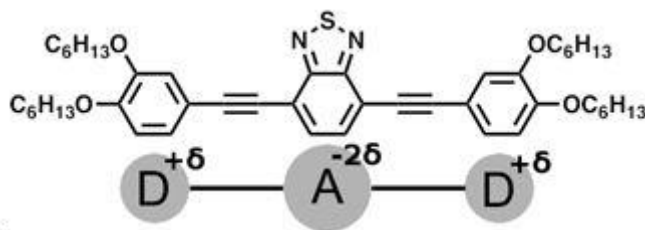


рис.1. Химическая структура исследуемой молекулы DAD.

Молекулярные параметры системы реконструируются с помощью минимизации квадратичного отклонения моделируемого спектра от экспериментального сигнала. Используются экспериментальные разрешенные ИК спектры, содержащие информацию о спектральной динамике молекулы DAD в двух растворителях: тетрагидрофуран со средней полярностью и деметилформамид – с большой. В исследуемой молекуле акцепторным центром является бензотиадиазол, соединенный через $-C\equiv C-$ группы с двумя алкоксифениловыми донорами [1]. Математическая модель построена в приближении двух электронных состояний молекулы. Она учитывает электрон колебательное взаимодействие, и количественно описывает нарушение симметрии плотности распределения зарядов в терминах параметра асимметрии [2].

Моделируемые нестационарные ИК спектры поглощения DAD определяются параметрами, характеризующие, как саму молекулу, так и растворитель [2]. Восстанавливаемыми параметрами молекулы являются частоты симметричной и антисимметричной нормальных мод характеристических колебаний $\text{—C}\equiv\text{C—}$ групп, колебательное взаимодействие между ними и коэффициенты частотных сдвигов этих мод при нарушении симметрии. Мерой нарушения симметрии является параметр асимметрии, равный разности зарядов на «левом» и «правом» донорах, эволюция которого коррелирует с релаксацией растворителя. Параметр асимметрии также включен в оптимизационную задачу.

В состоянии без нарушенной симметрии симметричная ИК мода не дает вклад в общий сигнал и прямо измерить ее частоту нельзя, но разработанный подход позволяет это выполнить. Было установлено, что исследуемая DAD имеет следующие значения частот симметричного и антисимметричного колебаний 2147.2 и 2073.6 см^{-1} , соответственно. Эти значения получены для молекулы, находящейся в возбужденном антисимметричном состоянии. С ростом параметра асимметрии растет взаимодействие симметричного и антисимметричного колебаний, колебания перестают быть нормальными, что приводит к появлению второй полосы в ИК спектре и росту ее интенсивности. Также установлено, что для данной молекулы рост нарушения симметрии уменьшает расщепление собственных частот симметричного и антисимметричного колебаний. Эта зависимость обусловлена разными знаками коэффициентов частотных сдвигов симметричного и антисимметричного колебаний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90029.

Список публикаций:

[1] Söderberg M., Dereka B., Marrocchi A., Carlotti B., Vauthey E. // *Ground-state Structural Disorder and Excited-state Symmetry Breaking in a Quadrupolar Molecule*. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, V. 10, P. 2944-2948, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01024>

[2] Nazarov A. E., Ivanov A. I., Vauthey E. // *Modeling Infrared Spectral Dynamics upon Symmetry Breaking of a Photo-Excited Quadrupolar Dye*. *J. Phys. Chem. C* 2020, V. 124, P. 2357-2369, DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10565>

Диссоциативный захват электронов молекулами 4,7-и 6,7-дигидроксикумарина

Таюпов Мансаф Масхутович

Рахмеев Рустам Габдулшагитович

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН

Пшеничнюк Станислав Анатольевич, д.ф.-м.н.

tayupovmansaf@yandex.ru

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (ОИ) исследованы молекулы 4,7 и 6,7-дигидроксикумарина. Из данных о временах жизни молекулярных ОИ 4,7-дигидроксикумарина оценена величина его адиабатического сродства к электрону. Анализ каналов распада молекулярных ОИ на стабильные фрагменты, с использованием результатов квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности, позволил определить наиболее вероятные структуры осколочных ионов. Резонансный захват электронов молекулами, приводящий к образованию отрицательных молекулярных ионов и их последующему распаду с образованием ряда заряженных и нейтральных фрагментов, исследовался методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов [1]. Исследованные образцы были приобретены в компании Сигма-Алдрич, продукты 740136 и 246573, соответственно. Вещества испарялись в ячейку столкновений при температуре 160-190°C. Интерпретация положений резонансных пиков проводилась с помощью расчетов методом теории функционала плотности с помощью пакета Gaussian 09 [2]. Энергии вакантных молекулярных орбиталей нейтральной молекулы определялись методом B3LYP/6-31G(d) и линейно масштабировались [3], для определения энергий вертикального захвата электрона [4]. Такой метод позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [1, 4] в газовой фазе, а также максимумы плотности незаполненных электронных состояний при адсорбции на поверхностях [5-7]. Для оценок сродства молекул к электрону по разности полных энергий молекулы и аниона, а также оценки термодинамических порогов образования фрагментов при диссоциативном захвате электрона, использовался базисный набор 6-31+G(d) с минимальным добавлением диффузных функций.