02

Нарушение симметрии переносом заряда и формирование флуоресценции квадрупольных молекул

© Т.В. Михайлова, И.П. Ермоленко, В.А. Михайлова ¶, А.И. Иванов

Волгоградский государственный университет,
Волгоград, Россия

¶e-mail: mikhailova.va@volsu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2026 г.
В окончательной редакции 07.05.2026 г.
Принята к публикации 27.05.2026 г.

Исследовано влияние угла между компонентами дипольного момента перехода, соответствующими электронным переходам из состояний с переносом заряда и локально-возбуждённого состояния, на результирующий дипольный момент перехода флуоресценции в квадрупольных молекулах. Показано, что данный угол является ключевым параметром, определяющим не только абсолютную величину дипольного момента перехода, но и качественный характер его зависимостей от полярности среды, энергии локально-возбуждённого состояния, а также электронного матричного элемента взаимодействия цвиттер-ионного и локально-возбуждённого состояний. Ключевой вывод работы: нарушение симметрии переносом заряда в квадрупольных молекулах приводит к формированию двух подансамблей молекул с разными константами скорости флуоресценции. Установлена количественная связь между компонентами дипольного момента перехода и фотофизическими свойствами молекул, что позволяет прогнозировать и целенаправленно управлять излучательными характеристиками квадрупольных систем уже на этапе молекулярного дизайна.

Ключевые слова: фотохимия, фотоиндуцированные процессы, параметр асимметрии, перенос заряда, дипольный момент перехода, цвиттер-ионные состояния, локально-возбужденное состояние.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63552.9814-26

Введение

Нарушение симметрии переносом заряда (НСПЗ) в возбуждённых центросимметричных донорно-акцепторных триадах (π-сопряженные квадрупольные молекулы вида $A{-}D{-}A$ или $D{-}A{-}D$, где A — акцептор, D — донор) исследуется с возрастающей активностью на протяжении последних двух десятилетий [1–12] в связи с перспективами его применения в органических оптоэлектронных устройствах нового поколения [13,14]. В системах биологической и органической электроники [13–15] НСПЗ обеспечивает эффективное преобразование энергии в ходе первичного разделения заряда. Понимание детальных механизмов нарушения симметрии в возбуждённых состояниях способно раскрыть фундаментальные закономерности динамики возбужденных молекул, что имеет ключевое значение для дальнейшей разработки новых материалов и устройств. Кроме того, НСПЗ перспективен для применения в органической фотовольтаике, так как протекает в безактивационном режиме [16] с минимальными потерями энергии, что существенно повышает эффективность преобразования энергии. Именно поэтому детальное исследование НСПЗ представляет значительный практический интерес [3,14,17].

Фотовозбуждение полосы с переносом заряда в квадрупольных молекулах сохраняет центральную симметрию, которая может нарушаться на временах релаксации растворителя. В результате возникает значительный дипольный момент в возбуждённом состоянии. Он проявляется в большом красном сдвиге полосы флуоресценции в сильно полярных растворителях [18–27]. Прямым свидетельством НСПЗ является появление в инфракрасных и оптических спектрах поглощения из возбужденного состояния дополнительных полос, запрещенных правилами отбора для центросимметричных молекул [3,28,29].

В настоящее время для описания НСПЗ и сопутствующих процессов разработан ряд теоретических моделей [1,16,29–36]. Энергетическая структура симметричных агрегатов, включающих несколько эквивалентных доноров или акцепторов, формируется набором близко расположенных возбуждённых состояний, которые и определяют их фотодинамику и фотохимию. Эти состояния представляют собой суперпозицию состояний с полным переносом заряда на один из акцепторов (цвиттер-ионные состояния, рис. 1) [1,16,29,31]. Кроме того, значительное влияние на фотодинамику возбуждённых молекул также способны оказывать локально-возбуждённые состояния, энергетически близкие к состояниям с переносом заряда [28,37–29].

В линейных квадрупольных молекулах вектор дипольного момента перехода (ДМП) $\boldsymbol{\mu}_{CT}$, связанный с полосой переноса заряда жёстко ориентирован вдоль оси молекулы. Вектор ДМП между основным и локально-возбуждённым состояниями $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ определяется строением молекулы и может иметь произвольное направление относительно молекулярной оси (рис. 1). Целью данного

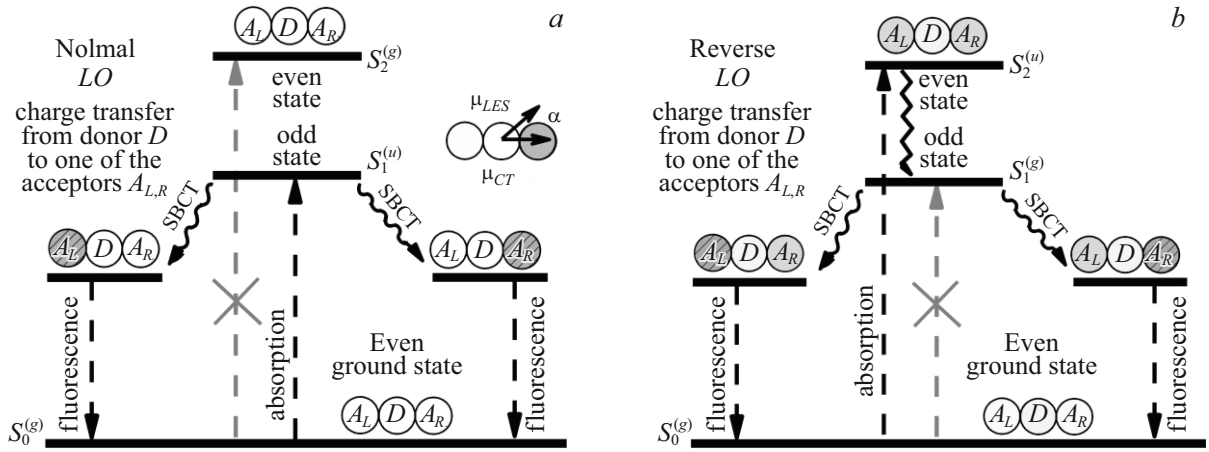

Рис. 1. Схема энергетических уровней и электронных переходов в квадрупольной молекуле для случаев положительного (a) и отрицательного (b) электронного матричного элемента V.

исследования является определение роли угла между направлениями векторов $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ как дополнительного управляющего параметра, влияющего на результирующий дипольный момент флуоресценции $\boldsymbol{\mu}$, и оценка влияния энергетических параметров системы на ДМП.

Модель и теоретические аспекты

В данном разделе представлена трехуровневая модель для описания НСПЗ в линейных центрально-симметричных квадрупольных триадах типа A_R–D–A_L, помещенных в полярный растворитель. Здесь D — центральный электронный донор, A_R и A_L — два идентичных акцептора, локализованных на периферии. Основное состояние триады обладает инверсионной симметрией и характеризуется квадрупольным моментом, обусловленным одинаковыми малыми отрицательными зарядами на обоих акцепторах. Фотовозбуждение молекулярной триады и последующее нарушение симметрии протекают по следующей схеме:

$$A_L^{-\delta} - D^{2\delta} - A_R^{-\delta} \xrightarrow{h\nu} A_L^{-1/2} - D^{+1} - A_R^{-1/2}$$

$$\xrightarrow{\text{НСПЗ}} A_L^{\delta_L} - D^{\delta_D} - D_R^{\delta_R}. \qquad (1)$$

Величина $-\delta$ обозначает отрицательный заряд на каждом из акцепторов в основном состоянии, составляющий малую долю элементарного заряда e. После нарушения симметрии заряды на левом и правом акцепторах принимают разные значения δ_L и δ_R. В исходном франк-кондоновском состоянии заряд донора δ_D близок к заряду электрона $-e$ и в процессе нарушения симметрии изменяется незначительно, в то время как заряды акцепторов могут существенно изменяться. Хотя некоторой структурной реорганизации триады, сопровождающей НСПЗ, избежать нельзя, её влияние считается вторичным и далее не учитывается.

Ключевой величиной, определяющей вероятность оптического перехода между двумя электронными состояниями, является ДМП $\boldsymbol{\mu}$. Для флуоресценции из произвольного возбуждённого состояния $|\Psi_e\rangle$ в основное $|\Psi_g\rangle$ он определяется как матричный элемент оператора дипольного момента $\hat{\boldsymbol{\mu}}$:

$$\boldsymbol{\mu} = \langle\Psi_e|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\Psi_g\rangle. \qquad (2)$$

Значение и ориентация ДМП могут существенно изменяться вследствие нарушения симметрии в полярных средах. В данной работе основное внимание уделяется влиянию взаимной ориентации ДМП, связанных с локально-возбуждённым ($\boldsymbol{\mu}_{LES}$) и цвиттер-ионными ($\boldsymbol{\mu}_{CT}$) состояниями, на результирующий ДМП флуоресценции.

Предполагается, что волновая функция основного состояния является чётной относительно инверсии. Согласно правилу Лапорта, излучательные однофотонные переходы являются разрешенными исключительно между состояниями противоположной чётности, следовательно, данное правило отбора накладывает фундаментальное ограничение на возможные пути флуоресценции: излучение из самого низкого возбужденного состояния в основное состояние разрешено лишь в том случае, если это состояние является нечетным. Нарушение симметрии приводит к тому, что стационарные состояния молекулы теряют определенную четность, что снимает запреты на однофотонные переходы. При этом степень нарушения симметрии определяет как величину, так и ориентацию ДМП (рис. 1).

В предыдущих работах [39,40], изучающих НСПЗ в квадрупольных системах, анализ ДМП ограничивался несколькими идеализированными взаимными ориентациями компонент, связанных с состояниями с переносом заряда ($\boldsymbol{\mu}_{CT}$) и локально-возбуждённым состоянием ($\boldsymbol{\mu}_{LES}$): „тёмное“ локально-возбуждённое состояние ($\boldsymbol{\mu}_{LES} = 0$), „яркое“ локально-возбуждённое состояние

($\boldsymbol{\mu}_{LES} << \boldsymbol{\mu}_{CT}$), конфигурации с параллельной и ортогональной взаимными ориентациями и равными вкладовами ($\boldsymbol{\mu}_{LES} = \boldsymbol{\mu}_{CT}$). Однако эти предельные случаи, несомненно важные для качественного понимания, не отражают структурного разнообразия,присущего реальным молекулярным архитектурам, в которых взаимная ориентация векторов $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ и $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ может принимать непрерывный диапазон значений, определяемый молекулярной геометрией, электронной структурой и сопутствующими эффектами.

В настоящей работе теоретический подход существенно расширен, введен произвольный угол α между направлениями $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ и $\boldsymbol{\mu}_{CT}$. Это позволяет рассмотреть более широкий спектр возможных взаимных ориентаций — от полностью параллельной до антипараллельной. Подобное обобщение позволяет провести более реалистичный и всесторонний анализ и понять как ориентация вектора $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ и степень нарушения симметрии модулируют величину и направление поляризации излучения в квадрупольных системах с нарушением симметрии.

Для квадрупольной триады типа $A-D-A$ или $D-A-D$ произвольное состояние $|\Psi\rangle$ может быть представлено в виде когерентной суперпозиции трёх базисных состояний:

$$\Psi = \sum_i \alpha_i \phi_i,\ i = LES, L, R, \tag{3}$$

где волновые функции состояний молекулы $\phi_L(A^- - D^+ - A)$ и $\phi_R(A - D^+ - A^-)$ описывают состояния с переносом электрона с донора на левый и правый акцепторы соответственно (цвиттер-ионные состояния молекулы), ϕ_{LES} — ближайшее по энергии локально-возбужденное состояние. Введённые обозначения „левый“ и „правый“ акцепторы являются условными и служат лишь для идентификации акцепторов в состояниях с нарушенной симметрией. В силу центральной симметрии молекул состояния с переносом заряда на „левый“ и „правый“ акцептор формируются с одинаковой вероятностью. Амплитуды $\alpha_{L,R}$ определяют заряды на акцепторах $\delta_L = |\alpha_L|^2 e$, $\delta_R = |\alpha_R|^2 e$ и доноре $\delta_D = -(1 - |\alpha_{LES}|^2)e$ и удовлетворяют условию нормировки:

$$|\alpha_{LES}|^2 + |\alpha_L|^2 + |\alpha_R|^2 = 1. \tag{4}$$

Степень нарушения симметрии количественно характеризуется параметром асимметрии D [32]:

$$D = |\alpha_L|^2 - |\alpha_R|^2, \tag{5}$$

который также определяет дипольный момент молекулы:

$$p = p_0 D, \tag{6}$$

где $p_0 = |e|l$ — дипольный момент молекулы в цвиттер-ионном состоянии, l — расстояние между центрами зарядов на доноре и акцепторе.

Запись выражения для ДМП в диабатическом базисе показывает аддитивные вклады цвиттер-ионных и локально-возбуждённого состояний [38]:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{CT} \frac{(\alpha_L - \alpha_R)}{\sqrt{2}} + \boldsymbol{\mu}_{LES} \alpha_{LES}, \tag{7}$$

где

$$\boldsymbol{\mu}_{CT} = \langle \varphi_L - \varphi_R | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_g \rangle / \sqrt{2}, \boldsymbol{\mu}_{LES} = \langle \varphi_{LES} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_g \rangle. \tag{8}$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ представляет собой ДМП между нечетным возбужденным (антисимметричная комбинация цвиттер-ионных состояний) и основным состояниями. Он направлен вдоль молекулярной оси (рис. 1), а $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ соответствует переходу из локально-возбуждённого состояния в основное.

В выбранном диабатическом базисе φ_L, φ_R, φ_{LES} электронный гамильтониан изолированной молекулы, записанный без учёта взаимодействия с внутримолекулярными колебаниями и растворителем, имеет вид

$$H_0 = \begin{pmatrix} \Delta E & V_1 & V_1 \\ V_1 & 0 & V \\ V_1 & V & 0 \end{pmatrix}, \tag{9}$$

где ΔE — энергия локально-возбуждённого состояния относительно цвиттер-ионных состояний, V и V_1 — электронные матричные элементы, описывающие взаимодействие между цвиттер-ионными состояниями и между цвиттер-ионным и локально-возбуждённым состоянием соответственно. Величина ΔE считается положительной, если энергия локально-возбуждённого состояния больше энергии цвиттер-ионных состояний, и отрицательной в противном случае.

Ключевым аспектом настоящей модели является то, что знак электронного матричного элемента V определяет последовательность нижних антисимметричного и симметричного энергетических уровней [40]. В дальнейшем случай $V > 0$ именуется нормальным порядком электронных уровней (ЭУ), а случай $V < 0$ — обратным. При нормальном порядке нижним является нечетное состояние, что приводит к возможности его заселения при однофотонном поглощении (рис. 1, a) [38,39]. В случае $V < 0$ происходит инверсия чётности нижних возбужденных состояний: нижнее возбуждённое состояние становится оптически тёмным, обладая той же чётностью, что и основное состояние (рис. 1, b). Таким образом, в результате фотовозбуждения заселяется верхнее нечетное состояние, которое быстро безызлучательно распадается, формируя нижнее четное состояние. Отметим, что оба порядка уровней обнаружены в экспериментах [1,3,41].

Взаимодействие квадрупольной молекулы с полярной средой можно описать в терминах функционала свободной энергии [16]:

$$\langle \Psi | H_s | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{\lambda_{il} D^2}{2} - \lambda_{or} D D_m + \frac{\lambda_{or} D_m^2}{2}. \tag{10}$$

Здесь D_m — безразмерная координата реакции, определяемая ориентационной поляризацией растворителя:

$$D_m = \frac{1}{\lambda_{or}} \int \mathrm{E(r)P}_{or}\mathrm{(r)}d^3\mathrm{r}, \qquad (11)$$

$\mathrm{P}_{or}(\mathrm{r})$ — плотность ориентационной поляризации растворителя, а $\mathrm{E(r)}$ — напряжённость электрического поля в вакууме, созданного дипольным моментом молекулы p_0. Параметры λ_{or} и λ_{il} представляют собой энергии реорганизации ориентационных и быстрых (безынерционных) мод растворителя соответственно, $\lambda = \lambda_{or} + \lambda_{il}$ — полная энергия реорганизации среды [16,42].

Минимизация функционала (10) относительно амплитуд a_i $(i = L, R, LES)$ при фиксированном значении D_m дает адиабатическую свободную энергию низшего возбужденного состояния:

$$G_{ad}(D_m) = \min_{a_j} \langle \Psi | H_s | \Psi \rangle. \qquad (12)$$

Полученные при минимизации значения амплитуд a_i определяют параметр асимметрии D молекулы как функцию координаты реакции D_m, а также вклад $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ в результирующий ДМП (7), (8).

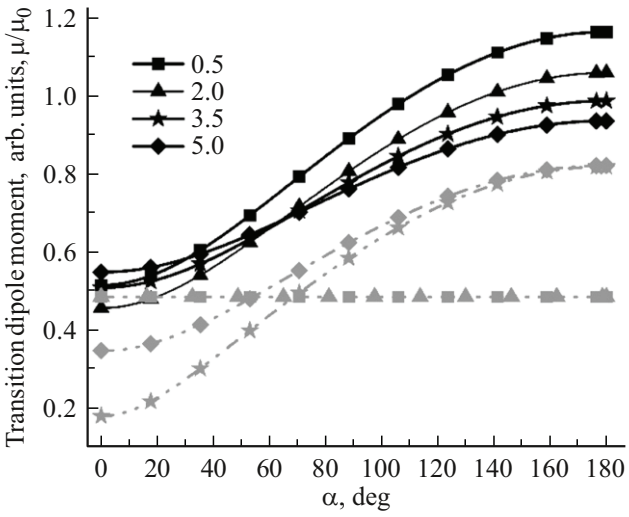

Рис. 2. Зависимость результирующего ДМП μ/μ_0 от угла α между направлениями $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ для нескольких значений полной энергии реорганизации $\lambda/|V|$ (указаны на рисунке) при нормальном (черные сплошные кривые) и обратном (серые прерывистые кривые) порядке ЭУ. Зависимости для обратного порядка ЭУ при $\lambda/|V| \leq 2$ совпадают. Расчётные параметры: $\mu_{CT} = \mu_{LES}$, $V_1/|V| = \sqrt{2}$, $\Delta E/|V| = 1.5$.

Обсуждение основных результатов

В данном разделе представлены ключевые результаты исследования влияния взаимной ориентации векторов $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$, а также амплитуд α_i на результирующий ДМП (рис. 2-5). Предполагается, что длины векторов равны: $|\boldsymbol{\mu}_{CT}| = |\boldsymbol{\mu}_{LES}| = |\mu_0|$. В отличие от предыдущих работ [39], которые рассматривали только параллельную или ортогональную конфигурации, здесь угол α варьировался в диапазоне $0 \leq \alpha \leq \pi$.

Зависимость результирующего дипольного момента флуоресценции от угла между компонентами $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ для различных значений полной энергии реорганизации $\lambda/|V|$ представлена на рис. 2. В случае нормального порядка ЭУ $(\upsilon > 0)$ во всём диапазоне значений $\lambda/|V|$ наблюдается монотонный рост ДМП при увеличении угла α от 0° до 180°. Минимальные значения достигаются при $\alpha = 0^\circ$, максимальные — при $\alpha = 180^\circ$. Такое поведение обусловлено отрицательным знаком амплитуды α_{LES}: при $\alpha = 0^\circ$ вклады $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ оказываются противоположно направленными, что приводит к их частичной компенсации, тогда как при $\alpha = 180^\circ$ — сонаправленными, что обеспечивает максимальное значение суммарного ДМП. С ростом полярности среды величина μ снижается для всех α, а угловая зависимость становится менее выраженной. Данная тенденция обусловлена уменьшением вклада $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ вследствие роста степени нарушения симметрии в сильно полярных растворителях.

Для систем с обратным порядком ЭУ (серые прерывистые линии) зависимость μ от угла α в слабо полярных средах $(\lambda/|V| \leq 2)$ практически не проявляется. Это объясняется тем, что в данной области параметров нарушение симметрии не происходит и, как следствие, вклад компоненты $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ в результирующий ДМП отсутствует.

На рис. 3 представлены зависимости результирующего ДМП от полной энергии реорганизации среды $\lambda/|V|$ (рис. 3, a).Заметим, что характер кривой $\mu(\lambda/|V|)$ качественно изменяется с ростом угла α. Для углов, не превышающих некоторое критическое пороговое значение α^*, наблюдается немонотонная зависимость: с ростом λ ДМП сначала возрастает, достигая максимума в области $\lambda/|V| \sim 1$, а затем монотонно убывает. Для углов $\alpha \geq \alpha^*$ зависимость ДМП от λ также является немонотонной, однако носит противоположный характер: с ростом полярности среды суммарный ДМП сначала резко убывает, достигая минимума, а далее монотонно возрастает. Наличие подобных экстремумов связано с конкуренцией двух противоположных эффектов с ростом λ: увеличением вклада $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и ослаблением вклада $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ вследствие нарушения симметрии. Для систем с обратным порядком ЭУ (серые прерывистые линии) значения μ значительно ниже по абсолютной величине, а в области низкой полярности $(\lambda/|V| \leq 2)$ наблюдается горизонтальное плато, что связано с отсутствием нарушения симметрии и, как следствие, пренебрежимо малым вкладом компоненты $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ в результирующий ДМП.

При анализе экспериментальных результатов необходимо учитывать, что в силу центральной симметрии молекул состояния с переносом заряда на „левый“ и „правый“ акцептор формируются с одинаковой вероятностью. Направления дипольного момента и ДМП $\boldsymbol{\mu}_{CT}$

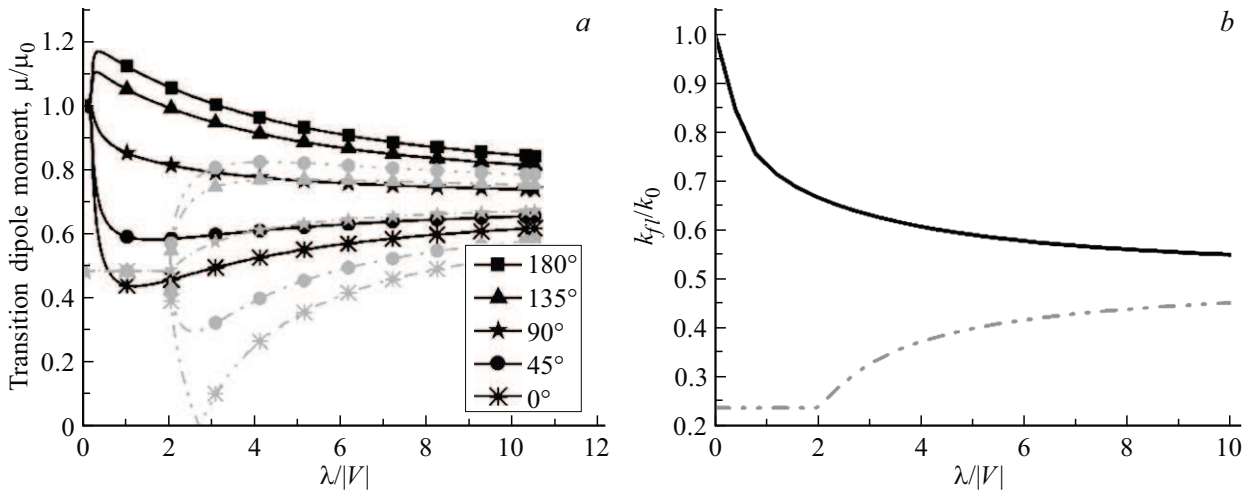

Рис. 3. Зависимость ДМП μ/μ_0 (a) от полной энергии реорганизации $\lambda/|V|$ для нормального (черные сплошные кривые) и обратного (серые прерывистые линии) порядка ЭУ при различных значениях угла α (указаны на рисунке). На панели b представлены зависимости константы скорости флуоресценции k_{fl}/k_0 (14). Расчётные параметры: $V_1/|V| = \sqrt{2}$, $\Delta E/|V| = 1.5$.

в этих состояниях противоположные, следовательно, в растворе присутствуют молекулы с углами α и $\pi - \alpha$ в равных количествах. Эти два подансамбля молекул имеют разные константы скорости флуоресценции:

$$k_{fl1} = k_0\mu^2(\alpha)/\mu_0^2, k_{fl2} = k_0\mu^2(\pi - \alpha)/\mu_0^2. \qquad (13)$$

Вследствие этого различия в молекулах с малыми углами α и большим квантовым выходом флуоресценции кинетика затухания флуоресценции будет двухэкспоненциальной. Наличие такой двухэкспоненциальности является хорошим маркером НСПЗ. Следует, однако, отметить, что этот сценарий реализуется, если время перехода между состояниями с переносом заряда на „левый“ и „правый“ акцептор больше времени жизни возбужденного состояния. В противном случае кинетика затухания флуоресценции будет близка к экспоненциальной с константой скорости

$$k_{fl} = \frac{1}{2}\left[k_{fl1} + k_{fl2}\right], \qquad (14)$$

не зависящей от угла α. Соответствующие зависимости от основных параметров модели (энергии реорганизации среды λ, энергии ΔE и электронного матричного элемента V_1) представлены на рис. 3-5, b.

Типичные зависимости суммарного ДМП от энергии ΔE для ряда значений угла α представлены на рис. 4. В области малых и отрицательных значений ΔE нарушение симметрии отсутствует, однако результирующий ДМП изменяется за счет вклада от локально-возбужденного состояния. Здесь величина μ для всех кривых определяется исключительно амплитудой α_{LES}, что соответствует одинаковому для всех углов значению μ. При превышении некоторого порогового значения ΔE из-за нарушения симметрии происходит заселение цвиттер-ионных состояний, ведущее к росту вклада $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и уменьшению вклада $\boldsymbol{\mu}_{LES}$. Для малых углов увеличение ΔE приводит сначала к резкому росту, а далее монотонному уменьшению ДМП как для нормального, так и обратного порядков ЭУ. При достижении некоторого критического значения α^* происходит инверсия поведения ДМП: резкий спад сменяется монотонным ростом при дальнейшем увеличении энергии ΔE. Для систем с обратным порядком ЭУ абсолютные значения ДМП существенно ниже, что указывает на подавление излучательной способности и низкую эффективность НСПЗ для данной конфигурации.

На рис. 5 представлена зависимость ДМП от электронного матричного элемента V_1 для нескольких значений угла α. Изменение ДМП наблюдается исключительно в области с нарушением симметрии. На рис. 5 этому соответствуют области немонотонного поведения [40], что подтверждает роль V_1 как ключевого параметра, активирующего НСПЗ. Пороговое значение угла $\alpha^\circ \sim 90^\circ$ разделяет два качественно разных режима: при $\alpha < \alpha^*$ наблюдается уменьшение ДМП с последующим ростом, разделённые чётким минимумом, а при больших углах — рост с последующим спадом, разделённые выраженным максимумом. Данные экстремумы возникают из-за конкуренции вкладов $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$, значения которых по-разному зависят от V_1.

Заключение и выводы

В настоящей работе в рамках трёхуровневой модели исследовано влияние взаимной ориентации компонент ДМП, связанных с полосой переноса заряда ($\boldsymbol{\mu}_{CT}$) и вкладом локально-возбуждённого состояния ($\boldsymbol{\mu}_{LES}$), на излучательные свойства линейных квадрупольных молекул, подверженных НСПЗ. Установлено, что угол α между этими векторами является ключевым параметром,

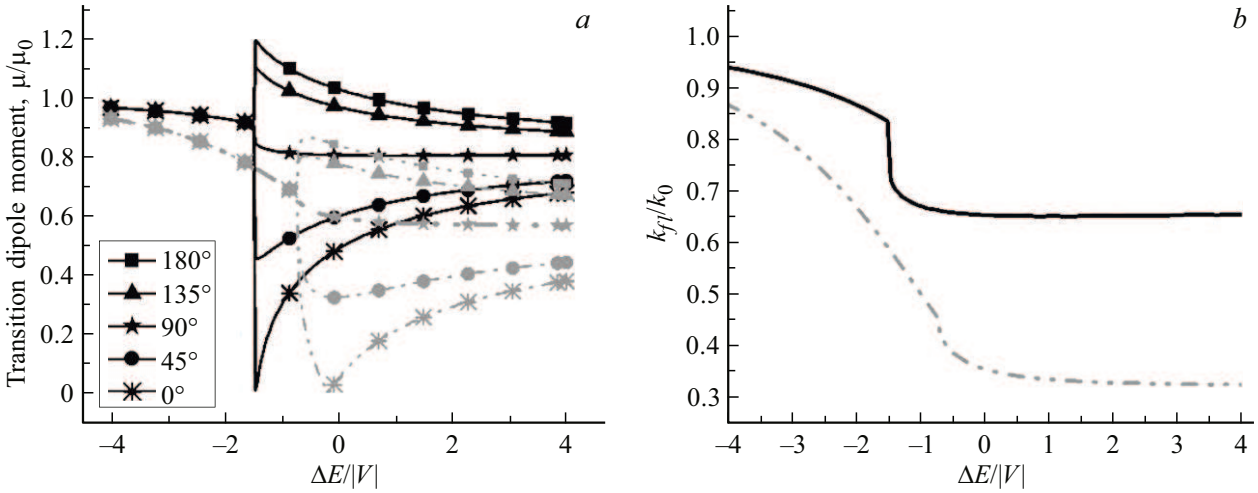

Рис. 4. Зависимость ДМП μ/μ_0 (a) от энергии $\Delta E/|V|$ для нормального (черные сплошные кривые) и обратного (серые прерывистые кривые) порядка ЭУ при различных значениях угла α (указаны на рисунке). На панели b представлены зависимости k_{fl}/k_0 (14). Расчётные параметры: $\lambda/|V| = 3$, $V_1/|V| = 1$.

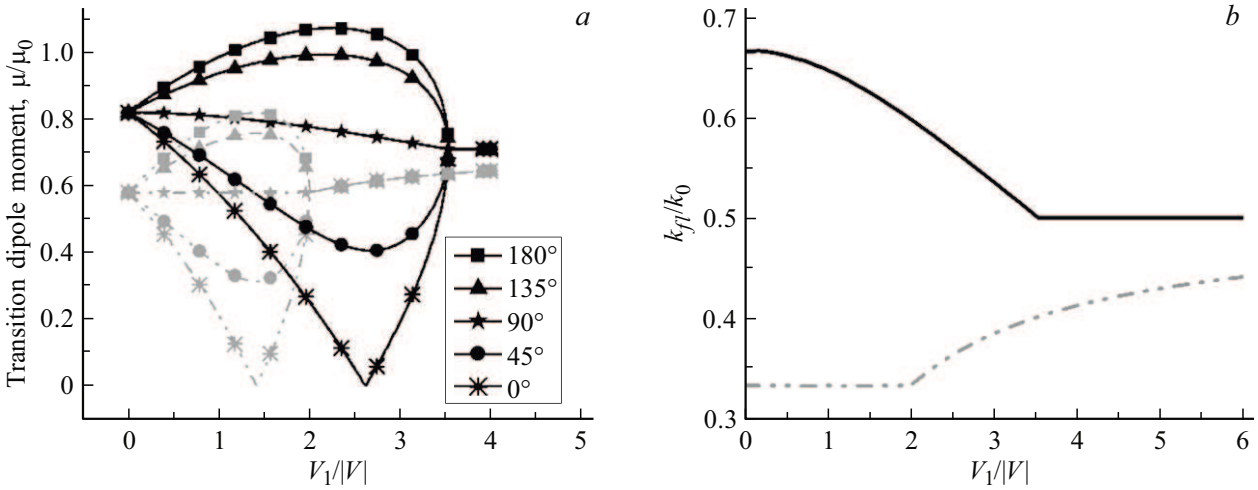

Рис. 5. Зависимость дипольного момента перехода μ/μ_0 (a) от параметра электронного взаимодействия $V_{text1}/|V|$ при нормальном (черные сплошные кривые) и обратном (серые прерывистые кривые) порядках ЭУ для различных значений угла α (указаны на рисунке). На панели b представлены зависимости k_{fl}/k_0. Расчётные параметры: $\lambda/|V| = 3$, $\Delta E/|V| = 1$.

который не только определяет абсолютную величину результирующего ДМП, но и задаёт качественный характер его зависимостей от основных параметров модели.

Показано, что НСПЗ в квадрупольных молекулах формирует два подансамбля молекул с разными константами скорости флуоресценции. Это приводит к двухэкспоненциальной кинетике затухания флуоресценции, если время перехода молекул из одного подансамбля в другой больше времени жизни возбужденного состояния. Этот режим ожидается в сильно полярных растворителях.

Обнаружено существование порогового угла $\alpha^* \sim 90°$, разделяющего два качественно различных типов зависимостей ДМП от параметров λ, ΔE и V_1. При $\alpha < \alpha^*$ зависимость носит немонотонный характер с ярко выраженным максимумом, сопровождающийся последующим снижением значений μ, а при $\alpha > \alpha^*$ — с минимумом с последующим ростом. Для систем с обратным порядком уровней ($V < 0$) во всех рассмотренных зависимостях абсолютные значения ДМП существенно ниже, что связано с отсутствием нарушения симметрии и, как следствие, пренебрежимо малым вкладом $\boldsymbol{\mu}_{CT}$. Это указывает на подавленную излучательную способность и низкую эффективность НСПЗ в данной конфигурации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимная ориентация компонент $\boldsymbol{\mu}_{CT}$ и $\boldsymbol{\mu}_{LES}$ служит эффективным рычагом управления фотофизическими свойствами квадрупольных молекул. Таким образом, полученные результаты раскрывают взаимосвязь между взаимной ориентацией компонент ДМП и фотофизикой

квадрупольных молекул, формируя основу для создания новых материалов в органической фотовольтаике и оптоэлектронике.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00180-П, https://rscf.ru/project/22-13-00180/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

[1] F. Terenziani, A. Painelli, C. Katan, M. Charlot, M. Blanchard-Desce. J. Am. Chem. Soc., **128** (49), 15742 (2006). DOI: 10.1021/ja064521j
[2] B. Dereka, A. Rosspeintner, Z. Li, R. Liska, E. Vauthey. J. Am. Chem. Soc., **138** (13), 4643 (2016). DOI: 10.1021/jacs.5b12456
[3] B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski, D.T. Gryko, E. Vauthey. Angew. Chem. Int. Ed., **55**, 15624 (2016). DOI: 10.1002/anie.201608714
[4] B. Dereka, A. Rosspeintner, R. Stezycki, C. Ruckebusch, D.T. Gryko, E. Vauthey. J. Phys. Chem. Lett., **8**, 6029 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02903
[5] J.H. Golden, L. Estergreen, T. Porter, A.C. Tadle, D. Sylvinson, J.W. Facendola, C.P. Kubiak, S.E. Bradforth, M.E. Thompson. ACS Appl. Energy Mater., **1** (3), 1083 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.7b00256
[6] T.A. Shastry, P.E. Hartnett, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, M.C. Hersam. ACS Energy Lett., **1** (3), 548 (2016). DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00228
[7] A. Nowak-Król, K. Shoyama, M. Stolte, F. Wrthner. Chem. Commun., **54**, 13763 (2018). DOI: 10.1039/C8CC07453D
[8] J. Yao, B. Qiu, Z.-G. Zhang, L. Xue, R. Wang, C. Zhang, S. Chen, Q. Zhou, C. Sun, C. Yang, M. Xiao, L. Meng, Y. Li. Nat. Commun., **11**, 2726 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-16556-z
[9] P. Gopikrishna, H. Choi, D.H. Kim, J.H. Hwang, Y. Lee, H. Jung, G. Yu, T.B. Raju, E. Lee, Y. Lee, S. Cho, B. Kim. Chem. Sci., **12**, 14083 (2021). DOI: 10.1039/D1SC04571H
[10] D. Picconi. J. Chem. Phys., **156** (18), 184105 (2022). DOI: 10.1063/5.0085835
[11] P. Roy, F. Al-Kahtani, A.N. Cammidge, S.R. Meech. J. Phys. Chem. Lett., **14** (1), 253 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c03597
[12] A.I. Ivanov. J. Photochem. Photobiol C: Photochem. Rev., **58**, 100651 (2024). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2023.100651
[13] B. Rybtchinski, L.E. Sinks, M.R. Wasielewski. J. Am. Chem. Soc., 12268 (2004). DOI: 10.1021/ja045122k
[14] A.N. Bartynski, M. Gruber, S. Das, S. Rangan, S. Mollinger, C. Trinh, S.E. Bradforth, K. Vandewal, A. Salleo, R.A. Bartynski, W. Bruetting, M.E. Thompson. J. Am. Chem. Soc., **137** (16), 5397 (2015). DOI: 10.1021/jacs.5b00573
[15] P. Gopikrishna, H. Choi, D.H. Kim, J.H. Hwang, Y. Lee, H. Jung, G. Yu, T.B. Raju, E. Lee, Y. Lee, S. Cho, B. Kim. Chem. Sci., **12**, 14083 (2021). DOI: 10.1039/D1SC04571H
[15] E.J.P. Lathrop, R.A. Friesner. J. Phys. Chem., **98** (11), 3056 (1994). DOI: 10.1021/j100062a044
[16] A.E. Nazarov, A.I. Ivanov. J. Phys. Chem. B, **124** (47), 10787 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c08271
[17] R.M. Young, M.R. Wasielewski. Acc. Chem. Res., **53** (9), 1957 (2020). DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00274
[18] H.Y. Woo, B. Liu, B. Kohler, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G.C. Bazan. J. Am. Chem. Soc., **127** (42), 14721 (2005). DOI: 10.1021/ja053304k
[19] B. Strehmel, A.M. Sarker, H. Detert. ChemPhysChem, **4** (3), 249 (2003). DOI: 10.1002/cphc.200390041
[20] C. Le Droumaguet, O. Mongin, M.H.V. Werts, M. Blanchard-Desce. Chem. Commun., (22), 2802 (2005). DOI: 10.1039/b502585k
[21] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M.H.V. Werts, L. Porrs, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce. J. Phys. Chem. A, **109** (13), 3024 (2005). DOI: 10.1021/jp0441939
[22] S. Amthor, C. Lambert, S. Dmmler, I. Fischer, J. Schelter. J. Phys. Chem. A, **110** (15), 5204 (2006). DOI: 10.1021/jp060424c
[23] H. Detert, E. Sugiono, G. Kruse. J. Phys. Org. Chem., **15** (9), 638 (2002). DOI: 10.1002/poc.513
[24] Z. Li, M. Siklos, N. Pucher, K. Cicha, A. Ajami, W. Husinsky, A. Rosspeintner, E. Vauthey, G. Gescheidt, J. Stampfl, R. Liska. J. Polym. Sci. A, **49** (17), 3688 (2011). DOI: 10.1002/pola.24805
[25] A. Rebane, M. Drobizhev, N.S. Makarov, G. Wicks, P. Wnuk, Y. Stepanenko, J.E. Haley, D.M. Krein, J.L. Fore, A.R. Burke, J.E. Slagle, D.G. McLean, T.M. Cooper. J. Phys. Chem. A, **118** (21), 3749 (2014). DOI: 10.1021/jp501613h
[26] D.H. Friese, A. Mikhaylov, M. Krzeszewski, Y.M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D.T. Gryko. Chem. Eur. J., **21** (50), 18364 (2015). DOI: 10.1002/chem.201502272
[27] B. Carlotti, E. Benassi, C.G. Fortuna, V. Barone, A. Spalletti, F. Elisei. ChemPhysChem, **17** (1), 136 (2016). DOI: 10.1002/cphc.201500838
[28] В.Г. Ткачёв, А.И. Иванов. Опт. и спектр. **128** (11), 1585 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.11.50159.149-20 [V.G. Tkachev, A.I. Ivanov. Opt. Spectrosc., 128, 1707 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20110216].
[29] Z. Szakcs, E. Vauthey. J. Phys. Chem. Lett., **12** (16), 4067 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00983
[30] F. Terenziani, C. Sissa, A. Painelli. J. Phys. Chem. B, **112** (16), 5079 (2008). DOI: 10.1021/jp711738g
[31] A.I. Ivanov, B. Dereka, E. Vauthey. J. Chem. Phys., **146** (16), 164306 (2017). DOI: 10.1063/1.4981529
[32] A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **159** (5), 054302 (2023). DOI: 10.1063/5.0158985
[33] N.B. Siplivy, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **158** (16), 164301 (2023). DOI: 10.1063/5.0148855
[34] I.F. Antipov, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **157** (22), 224104 (2022). DOI: 10.1063/5.0129947
[35] И.Ф. Антипов, С.В. Феськов, А.И. Иванов. Опт. спектр., **133** (11), 1120 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.11.62154.7999-25
[36] N.B. Siplivy, A.I. Ivanov. Synth. Met., **319**, 118154 (2026). DOI: 10.1016/j.synthmet.2025.118154
[37] A.I. Ivanov, V.G. Tkachev. J. Chem. Phys., **151** (12), 124309 (2019). DOI: 10.1063/1.5122884

[38] T.V. Mikhailova, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **160** (5), 054302 (2024). DOI: 10.1063/5.0185025
[39] T.V. Mikhailova, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov. J. Chem. Phys., **161**, 154303 (2024). DOI: 10.1063/5.0234452
[40] T.V. Mikhailova, V.A. Mikhailova, A.I. Ivanov. J. Phys. Chem. B, **129**, 12249 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcb.5c01234
[41] K. Swathi, M. Sujith, P.S. Divya, M. Varghese P, A. Delledonne, D.K.A. Phan Huu, F. Di Maiolo, F. Terenziani, A. Lapini, A. Painelli, C. Sissa, K.G. Thomas. Chem. Sci., **14**, 1986 (2023). DOI: 10.1039/D2SC06715A
[42] A.I. Ivanov. J. Phys. Chem. C, **122** (51), 29165 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09863