

01

Влияние асимметричного переноса заряда ИК спектры возбужденных квадрупольных молекул

© В.Г. Ткачёв, А.И. Иванов[†]

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

[†] e-mail: Anatoly.Ivanov@volsu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2020 г.

В окончательной редакции 01.07.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Исследовано влияние нарушения симметрии переносом заряда в возбужденных квадрупольных молекулах вида D-π-A-π-D или A-π-D-π-A, где A и D — электронно-акцепторная и электронно-донорная группы, на нестационарные спектры характеристических колебаний. В рамках разработанной ранее теории нарушения симметрии и его проявления в нестационарных ИК спектрах дана классификация типов возможных изменений ИК спектров с ростом степени асимметрии молекул. Представлена физическая интерпретация выявленных закономерностей и проведено их сравнение с имеющимися в настоящее время экспериментальными данными.

Ключевые слова: времяразрешенные ИК спектры, электронно-колебательное взаимодействие, нарушение симметрии переносом электрона, взаимодействие колебательных мод.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50159.149-20

Введение

Молекулы вида D-π-A-π-D (A-π-D-π-A), где A и D — электронно-акцепторная и электронно-донорная группы, обладающие центром инверсии, в силу своей симметрии имеют нулевой дипольный и большой квадрупольный моменты. Такие квадрупольные молекулы первоначально привлекли внимание исследователей большим сечением двухфотонного поглощения, что важно для ряда перспективных приложений [1–3]. Позже было обнаружено, что спектры поглощения этих молекул, как и ожидалось, слабо зависят от полярности растворителя, тогда как спектры флуоресценции демонстрируют сильный сольватохромный сдвиг [4–7]. Такое поведение было интерпретировано как нарушение симметрии в возбужденном состоянии асимметричным переносом заряда с центральной группы на периферийные, приводящим к формированию значительного дипольного момента [8,9]. Применение методов инфракрасной спектроскопии с фемтосекундным временным разрешением позволило получить не только веские свидетельства нарушения симметрии, но и зарегистрировать динамику нарушения симметрии [10–13]. Для данного класса молекул ИК спектроскопия характеристических локализованных колебаний обладает внутримолекулярным пространственным разрешением в отличие от оптической. В экспериментах исследовались молекулы, включающие $-\text{C}\equiv\text{N}$ - или $-\text{C}\equiv\text{C}$ -группы в обеих ветвях. Валентные колебания этих групп чувствительны к распределению электронной плотности в молекуле, поэтому частоты валентных колебаний этих групп в разных ветвях молекулы должны совпадать в симметричном состоянии и различаться в

асимметричном состоянии, что и наблюдалось в экспериментах [10–13].

Электронные состояния квадрупольных молекул в силу их инверсионной симметрии имеют определенную четность. Поскольку основное состояние является четным, то франк-кондоновское состояние, формируемое оптическим коротким импульсом накачки, является нечетным. Выше этого нечетного состояния расположено четное, которое проявляется в двухфотонном поглощении. Непосредственно после формирования нечетного состояния ИК спектр содержит одну полосу, соответствующую антисимметричным валентным колебаниям $-\text{C}\equiv\text{N}$ - или $-\text{C}\equiv\text{C}$ -групп [10–13]. Затем в растворителях может появляться вторая полоса. Время формирования квазистационарного ИК спектра лежит в пикосекундной области и коррелирует с временем релаксации растворителя.

Значение расщепления ИК полос в асимметричном состоянии очень чувствительно к взаимодействию молекулы с растворителем [11,13]. Например, в молекуле, состоящей из ядра пирролопиррола D и двух акцепторов цианофенила (в дальнейшем в ссылках на эту молекулу используется обозначение A-π-D-π-A), расщепление монотонно возрастает с ростом полярности растворителя и увеличивается далее при образовании водородных и галогеновых связей [13]. Учитывая высокую точность измерения этого расщепления, открывается возможность создания перспективной шкалы энергии межмолекулярных взаимодействий.

Оптические спектры квадрупольных молекул были интерпретированы в рамках „модели существенных состояний“, включающей основное состояние и два ниж-

них возбужденных вырожденных состояния с локализацией заряда на разных плечах молекулы [14]. В рамках этой модели было описано нарушение симметрии асимметричным переносом электрона с центра на ветви и воспроизведены особенности одно- и двухфотонных электронных спектров [14]. Недавно для описания нарушения симметрии в квадрупольных молекулах была предложена двухуровневая модель, включающая только два возбужденных вырожденных цвиттер-ионных состояния [15]. В отличие от „модели существенных состояний“ эта модель имеет аналитическое решение, устанавливающее связь степени нарушения симметрии с несколькими параметрами, имеющими ясный физический смысл. Область применимости модели ограничена условием: энергетическая щель между первым возбужденным и основным состояниями должна быть много больше энергетической щели между двумя нижними возбужденными состояниями [16]. Далее была разработана теория, связывающая форму ИК спектров с параметром асимметрии [17]. Эта теория хорошо описывает изменение спектров $-C\equiv N$ -колебаний в растворителях различной полярности [18] и эволюцию спектров поглощения $-C\equiv C$ -групп с ростом степени асимметрии [19].

Целями настоящей работы являются: (а) выявление типов возможных изменений нестационарных ИК спектров с ростом степени асимметрии, (б) физическая интерпретация выявленных закономерностей, (в) сопоставление полученных закономерностей с имеющимися в настоящее время экспериментальными данными.

Нарушение симметрии переносом электрона в возбужденных квадрупольных молекулах и его влияние на колебательный спектр

Простейшая модель нарушения симметрии в квадрупольных молекулах вида $A_L D A_R$ с одинаковыми электронно-акцепторными группами A_L и A_R описана в [15], влияние нарушения симметрии на колебательный спектр молекулы представлено в [16,17]. В этом разделе мы дадим краткий обзор модели и определим физические величины, используемые в модели. Два базисных цвиттер-ионных состояния $A_L^- D^+ A_R$ и $A_L D^+ A_R^-$ описываются волновыми функциями φ_L и φ_R . В произвольном состоянии $\Psi = a_L \varphi_L + a_R \varphi_R$ заряды на акцепторах определяются выражениями $\delta_L = e|a_L|^2$ и $\delta_R = e|a_R|^2$. Амплитуды a_L и a_R предполагаются вещественными. Они определяют параметр асимметрии $D = a_L^2 - a_R^2$. Отметим, что преобразование инверсии меняет знак D . Очевидно, что дипольный момент молекулы в состоянии с нарушенной симметрией равен $\mu_0 D$, где μ_0 — дипольный момент молекулы в цвиттер-ионных состояниях φ_L и φ_R .

Дипольный момент молекулы в полярной среде определяется поляризацией среды и флуктуирует вместе со

средой [20]. Характерные времена термических флуктуаций поляризации много больше периода внутримолекулярных высокочастотных колебаний, поэтому в адиабатическом приближении мы можем записать гамильтониан колебательной подсистемы молекулы при фиксированном значении D . Гамильтониан внутримолекулярных колебаний, включающий электронно-колебательное взаимодействие, имеет вид [16,17]

$$H = H_{V0} + U_{\text{int}}, \quad (1)$$

В гармоническом приближении гамильтониан колебательной подсистемы квадрупольной молекулы с ненарушенной симметрией записывается как

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

где p_{si} , p_{aj} , x_{si} , x_{aj} , ω_{si} , ω_{aj} — импульсы, координаты и частоты нормальных симметричных и антисимметричных колебаний соответственно. Электронно-колебательное взаимодействие U_{int} определяется через его разложение по степеням D и координатам осцилляторов. Учитывая малость изменений спектра колебаний при нарушении симметрии, можно ограничиться вторым порядком. В результате получим [17]

$$U_{\text{int}} = U_{\text{int}}^{(1)} + U_{\text{int}}^{(2)}, \quad (3)$$

$$U_{\text{int}}^{(1)} = D \sum_j \xi_j x_{aj}, \quad (4)$$

$$U_{\text{int}}^{(2)} = D \sum_{ij} \delta_{ij} x_{aj} x_{sj} + \frac{D^2}{2} \sum_{ik} [\alpha_{ik} x_{ai} x_{ak} + \beta_{ik} x_{si} x_{sk}]. \quad (5)$$

В этом разложении учтено, что гамильтониан должен быть инвариантен относительно преобразования инверсии. Здесь ξ_j — параметры линейного электронно-колебательного взаимодействия. Параметры α_{ik} , β_{ik} и δ_{ij} описывают изменения колебательных частот и эффект Душинского.

Линейное электронно-колебательное взаимодействие при фиксированном D не влияет на колебательный спектр. Тем не менее, оно имеет два важных проявления. Во-первых, оно наряду с взаимодействием дипольного момента с поляризацией среды и кулоновского взаимодействия зарядов δ_L и δ_R индуцирует нарушение симметрии [14,15,17]. Во-вторых, оно понижает частоты антисимметричных колебаний $\omega_{aj}^2 \rightarrow \omega_{aj}^2 - \xi_j^2/V$ в состоянии без нарушенной симметрии [17], где V — недиагональный матричный элемент полного гамильтониана системы, построенный на базисных функциях φ_L и φ_R и равный половине расщепления полос одно- и двухфотонного поглощения (рис. 1).

Квадратичное электронно-колебательное взаимодействие, будучи слабым, может смешивать только колебательные моды с близкими частотами. Это означает, что для описания спектра характеристических колебаний,

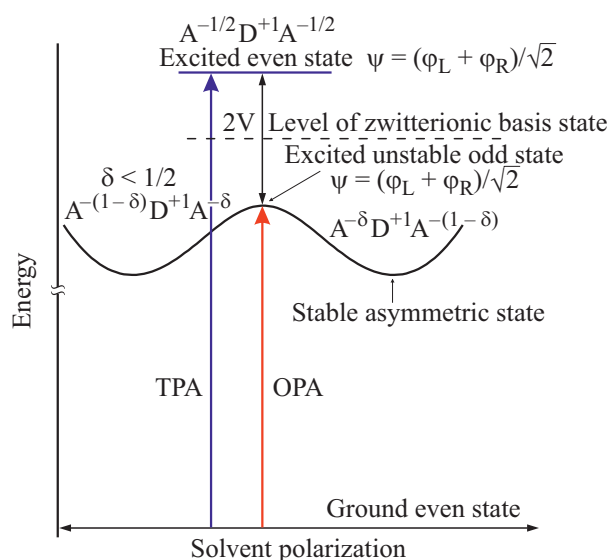


Рис. 1. Схема энергетических уровней квадрупольной молекулы А-π-D-π-A. Используются сокращения ОРА и ТРА для одно- и двухфотонного поглощения. В четном и нечетном состояниях дипольный момент молекулы равен нулю и ее энергия не зависит от поляризации среды. При нарушении симметрии возникает дипольный момент молекулы и поляризация среды приводит к понижению энергии системы. Штриховая горизонтальная линия соответствует уровню энергии цвиттер-ионного базисного состояния без взаимодействия молекулы со средой.

частоты которых отделены от всех остальных значительным интервалом, можно ограничиться приближением, в котором учитывается только взаимодействие симметричных и антисимметричных характеристических колебаний с близкими частотами. В результате в выражении для энергии электронно-колебательного взаимодействия (5) останется под знаками сумм по одному слагаемому, и в дальнейшем индексы i, j, k опускаем.

Валентные колебания невзаимодействующих $-C\equiv N-$ или $-C\equiv C-$ групп, симметрично расположенных в левой и правой ветвях молекулы, описываются локальными координатами x_L и x_R . Следует отметить, что здесь имеются в виду нормальные колебания, в которые основной вклад дают $-C\equiv N-$ или $-C\equiv C-$ группы, но также вносят свой вклад и другие атомы молекулы. Истинными нормальными координатами квадрупольных молекул являются антисимметричная и симметричная комбинация локальных координат $x_{s/a} = \frac{1}{2}(x_L \pm x_R)$ колебаний с совпадающими частотами. Линейное электронно-колебательное взаимодействие, как и ангармоническое взаимодействие мод, приводит к расщеплению частот антисимметричных и симметричных колебаний ω_a и ω_s [17].

Инфракрасный спектр возбужденной квадрупольной молекулы в состоянии с нарушенной симметрией рассчитывается в рамках классической теории поглощения электромагнитных волн осцилляторами. Исходными яв-

ляются уравнения движения для колебательных мод под действием электромагнитной волны с частотой ω :

$$\ddot{x}_a + \eta_a \dot{x}_a + \frac{\partial H}{\partial x_a} = F \cos(\omega t), \quad (6)$$

$$\ddot{x}_s + \eta_s \dot{x}_s + \frac{\partial H}{\partial x_s} = 0, \quad (7)$$

где η_a и η_s — коэффициенты трения, определяющие однородную ширину полос поглощения, отражают конечное время жизни возбужденных состояний рассматриваемых колебательных мод, F — амплитуда силы взаимодействия антисимметричного колебания с электромагнитной волной. Здесь учтено, что с электромагнитной волной взаимодействует только антисимметричное колебание.

Решение системы уравнений (6), (7) приводит к следующему выражению для спектра поглощения [17]:

$$I(\omega) = -2\omega F \text{Im} \bar{x}_a, \quad (8)$$

где

$$\bar{x}_a = \frac{F \Delta_s}{\Delta_a \Delta_s - D^2 \delta^2}, \quad (9)$$

$$\Delta_a = \omega_{a0}^2 + D^2 \alpha - \omega^2 + i \eta_a \omega, \quad (10)$$

$$\Delta_s = \omega_{s0}^2 + D^2 \beta - \omega^2 + i \eta_s \omega. \quad (11)$$

Здесь ω_{a0} и ω_{s0} — собственные частоты антисимметричных и симметричных колебаний в состоянии без нарушения симметрии ($D = 0$). Выражение (8) в дальнейшем используется для расчета ИК спектров в состояниях с нарушенной симметрией ($D \neq 0$).

Дискуссия

На рис. 2 и 3 представлены спектры поглощения характеристических колебаний и их изменение с ростом асимметрии молекулы для серии молекулярных параметров. Все параметры даны в единицах частоты антисимметричного колебания ω_{a0} в состоянии без нарушения симметрии, значение которой обычно находится в интервале от 2000 до 2200 cm^{-1} . Значения молекулярных параметров выбраны из условия, что наблюдаемые в экспериментах сдвиги частот полос поглощения, порождаемые нарушением симметрии, лежат в пределах нескольких десятков обратных сантиметров, что в относительных единицах составляет порядка одного процента. Это означает, что параметр малости в разложении по степеням параметра асимметрии (3) имеет порядок 0.01, что гарантирует высокую точность используемого приближения. Этот малый параметр позволяет также пренебречь влиянием квадратичного электронно-колебательного взаимодействия $U_{\text{int}}^{(2)}$ на нарушение симметрии. При выводе выражения для спектра поглощения (8) это проявилось в том, что параметр D не зависит от параметров, входящих в $U_{\text{int}}^{(2)}$. В расчетах использовано значение однородной ширины рассматриваемых

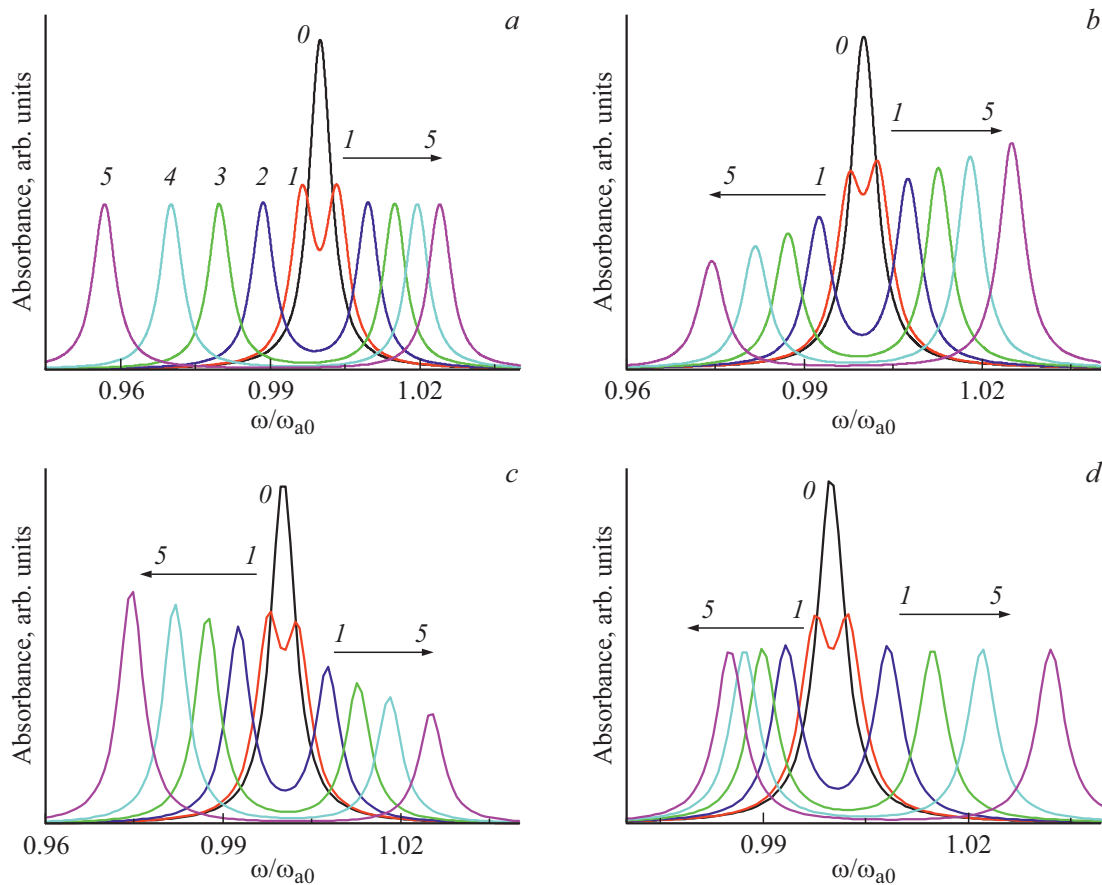


Рис. 2. Изменение ИК спектров поглощения характеристических колебаний с ростом степени асимметрии: $D = 0$ (0), 0.1 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.95 (5). Значения не варьируемых параметров: $\omega_{a0} = \omega_{s0}$, $\eta_a = \eta_s = 0.005\omega_{a0}$, $\delta/\omega_{a0} = 0.05$. Изменяющиеся параметры: $\alpha/\omega_{a0}^2 = -0.02$, $\beta/\omega_{a0}^2 = -0.02$ (a); $\alpha/\omega_{a0}^2 = 0.02$, $\beta/\omega_{a0}^2 = -0.02$ (b); $\alpha/\omega_{a0}^2 = -0.02$, $\beta/\omega_{a0}^2 = 0.02$ (c); $\alpha/\omega_{a0}^2 = 0.02$, $\beta/\omega_{a0}^2 = 0.02$ (d).

ИК полос, измеренных методами нестационарной 2D ИК спектроскопии [21]. Они приблизительно равны $\eta_s \cong \eta_a = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Форма спектров и их изменения с ростом степени асимметрии молекулы критически зависят от соотношения частот ω_{a0} и ω_{s0} в состоянии без нарушения симметрии. Если частоты ω_{a0} и ω_{s0} очень близки друг к другу, то при малых значениях параметра D полоса антисимметричного колебания расщепляется на две близкие по интенсивности полосы (рис. 2). Если частоты ω_{a0} и ω_{s0} различаются на хотя бы один процент, то нарушение симметрии сопровождается возникновением второй полосы, интенсивность которой растет с ростом асимметрии, начиная с нулевого значения (рис. 3). Именно такое поведение демонстрируют результаты экспериментов с молекулами вида А- π -D- π -А и D- π -А- π -D [13,22]. В обоих исследованиях оказалось, что частота антисимметричной моды меньше частоты симметричной $\omega_{a0} < \omega_{s0}$.

В исследованных экспериментально молекулах группы с тройными связями удалены друг от друга на большие расстояния, так что взаимодействие между ни-

ми должно быть слабым. Вследствие этого естественно предположить, что частоты ω_{a0} и ω_{s0} совпадают и равны собственным частотам этих идентичных групп. Следует отметить, что частота асимметричных колебаний в возбужденном состоянии ω_{a0} измеряется в экспериментах с высокой точностью, тогда как ω_{s0} до сих пор не измерена, хотя принципиально это возможно, и такие эксперименты планируются. В основном состоянии молекул эти частоты измерялись, и оказалось, что в пределах экспериментальной ошибки частоты ω_{a0} и ω_{s0} совпадают. Из этих данных можно сделать важное заключение, что основным механизмом расщепления частот ω_{a0} и ω_{s0} является линейное электронно-колебательное взаимодействие (4), а ангармонические взаимодействия несущественны. Во-первых, ангармонические взаимодействия мод имеются в основном и возбужденном состояниях, и нет оснований полагать, что они существенно различаются. Расщепление наблюдается только в возбужденном состоянии. Во-вторых, ангармонические взаимодействия мод могут как увеличивать, так и уменьшать частоты ω_{a0} и ω_{s0} , но на разную величину, что и приведет к их расщеплению. При этом возможны оба варианта:

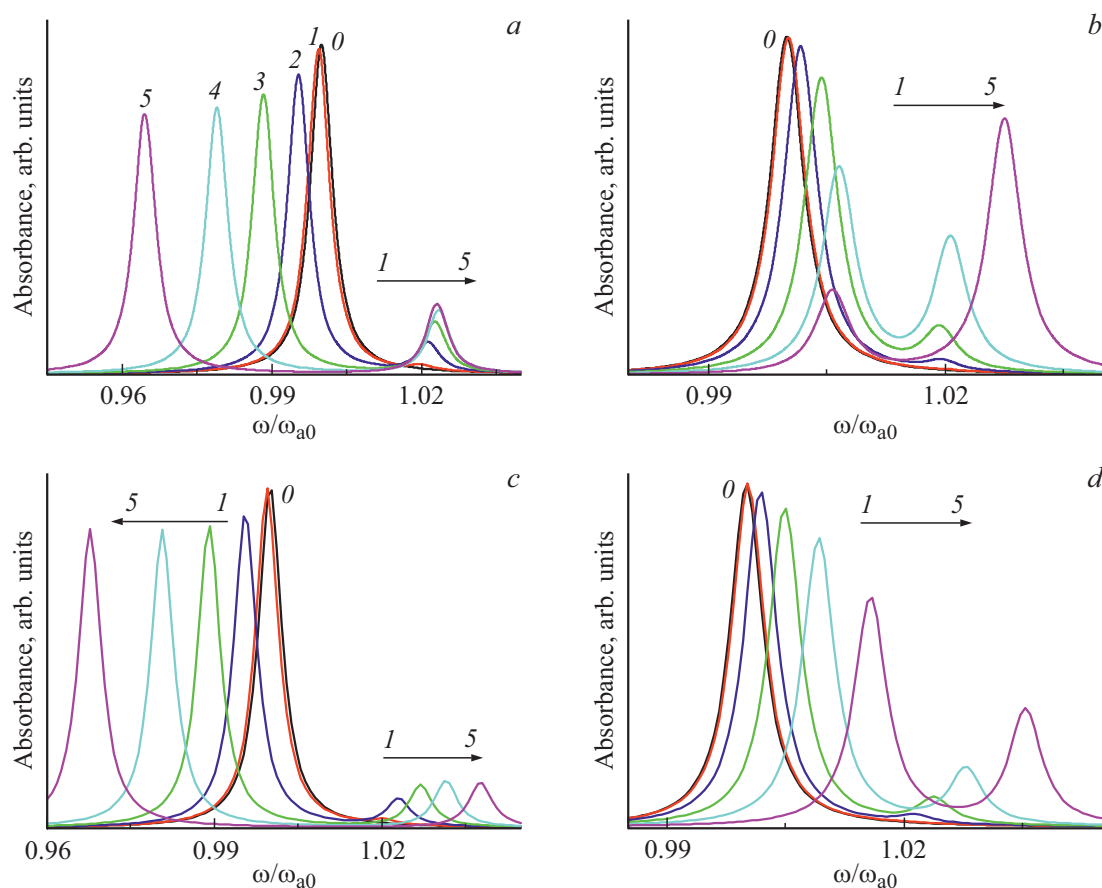


Рис. 3. Изменение ИК спектров поглощения характеристических колебаний с ростом степени асимметрии: $D = 0$ (0), 0.1 (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.95 (5). Значения не варьируемых параметров: $\omega_{s0} = 1.02\omega_{a0}$, $\eta_a = \eta_s = 0.005\omega_{a0}$. Изменяющиеся параметры: $\delta/\omega_{a0} = 0.05$ (a, c), 0.02 (b, d). $\alpha/\omega_{a0}^2 = -0.05$, $\beta/\omega_{a0}^2 = -0.02$ (a); $\alpha/\omega_{a0}^2 = 0.05$, $\beta/\omega_{a0}^2 = -0.02$ (b); $\alpha/\omega_{a0}^2 = -0.05$, $\beta/\omega_{a0}^2 = 0.02$ (c); $\alpha/\omega_{a0}^2 = 0.05$, $\beta/\omega_{a0}^2 = 0.02$ (d).

$\omega_{a0} < \omega_{s0}$ и $\omega_{a0} > \omega_{s0}$. Наблюдается только первый, хотя следует отметить, что имеющаяся в настоящее время выборка очень короткая. В то же время линейное электронно-колебательное взаимодействие предсказывает заметное понижение только частоты ω_{a0} и только в возбужденном состоянии, в полном соответствии с экспериментальными данными.

Перейдем к более детальному анализу закономерностей изменения спектров с ростом параметра асимметрии D , представленных на рис. 2 и 3. В обсуждениях состояний с нарушенной симметрией мы пользуемся терминами симметричной и антисимметричной моды, имея в виду, что в данном подходе это базисные моды. В спектрах проявляются частоты нормальных колебаний, являющихся суперпозицией базисных.

Изменения спектров с ростом степени асимметрии молекулы контролируются тремя параметрами: α , β , δ . Частоты антисимметричного и симметричного колебаний в асимметричном состоянии испытывают сдвиги, которые определяются выражениями $\omega_a^2 = \omega_{a0}^2 + D^2\alpha$ и $\omega_s^2 = \omega_{s0}^2 + D^2\beta$ соответственно. Между базисными модами есть взаимодействие, интенсивность которого зада-

ется параметром $D\delta$. Это взаимодействие приводит к новым нормальным модам, расщепление собственных частот которых больше расщепления частот антисимметричной и симметричной мод.

На рис. 2 показаны типичные изменения ИК спектров поглощения с ростом параметра асимметрии D при близких частотах $\omega_{a0} = \omega_{s0}$ для четырех возможных сочетаний знаков параметров α и β . В случае, когда параметры α и β имеют одинаковый знак, низко- и высокочастотные полосы имеют близкие интенсивности при любых значениях параметра асимметрии (рис. 2, a и d). Они совпадают при $\alpha = \beta$, и их различие невелико даже, когда α отличается от β в два раза. Причина этого состоит в том, что расщепление частот базисных колебаний ω_a и ω_s слабо меняется с ростом D , и базисные моды дают примерно одинаковый вклад в каждое нормальное колебание. Значение расщепления частот нормальных колебаний, определяющее расстояние между полосами поглощения, контролируется единственным параметром $D\delta$. В случае, когда параметры α и β имеют разные знаки, интенсивности низко- и высокочастотных полос сильно различаются (рис. 2, b и c). Причина

состоит в том, что теперь расщепление частот базисных колебаний ω_a и ω_s нарастает с увеличением D , в результате вклады базисных мод в нормальные становятся разными. При большом расщеплении базисные моды смешиваются слабо, и нормальные моды приближаются по своему составу к базисным.

На рис. 3 представлены ИК спектры поглощения для случая, когда различие между ω_{a0} и ω_{s0} составляет 2%. Здесь абсолютная величина параметра α превышает величину β в два с половиной раза. Это означает, что антисимметричная мода сильнее симметричной откликается на нарушение симметрии. Это ожидаемо и соответствует имеющимся экспериментальным данным. Расщепление частот ω_{a0} и ω_{s0} ведет к сильному подавлению высокочастотной полосы. Чтобы на рис. 3, *a* и *c* эта полоса была ясно видна, параметр взаимодействия антисимметричной и симметричной мод увеличен до $\delta = 0.05$. Физические причины, лежащие в основе этой закономерности, следующие. Расщепление частот ω_a и ω_s таково, что взаимодействие между ними $D\delta$ оказывается слабым, в результате одна нормальная мода включает антисимметричную моду с большим весом и поэтому сильно поглощает. Для второй нормальной моды картина обратная.

Спектры и их изменение с ростом асимметрии молекулы в случае с одинаковыми знаками параметров α и β представлены на рис. 3, *a* и *d*. Поведение спектров на рис. 3, *a* близко к наблюдаемым в экспериментах с молекулой А- π -D- π -А, включающей две $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, в серии растворителей разной полярности [11,13]. Одна из особенностей этих спектров состоит в том, что частота максимума слабой полосы почти не меняется с ростом параметра асимметрии, а сильная полоса испытывает большой сдвиг. Это связано с тем, что два механизма, связанные с параметрами α и β , сдвигают сильную полосу в одном и том же направлении, тогда как сдвиги слабой полосы, обусловленные β и δ , почти компенсируют друг друга.

Изменения спектров, представленных на рис. 3, *a* и *d*, существенно различаются тем, что с ростом D интенсивность высокочастотной полосы на рис. 3, *a* практически не изменяется и остается малой, а на рис. 3, *d* достигает больших значений. Причина этих отличий состоит в том, что в первом случае расщепление частот базисных колебаний растет, а во втором уменьшается. В результате сближения частот базисных колебаний с ростом D интенсивность высокочастотной полосы достигает достаточно больших значений (рис. 3, *d*).

Закономерности изменения спектров в случае с противоположенными знаками параметров α и β представлены на рис. 3, *b* и *c*. Если частоты базисных колебаний ω_a и ω_s удаляются друг от друга с ростом параметра асимметрии (рис. 3, *c*), то интенсивность высокочастотной полосы остается малой. Причина этого состоит в том, что хотя с ростом D взаимодействие базисных мод растет, параллельный рост разности частот ω_a и ω_s сохраняет малое смешивания этих мод. То есть, в

нормальных модах всегда доминирует одна из базисных мод.

Качественно иная картина наблюдается в ситуации, когда частоты базисных колебаний ω_a и ω_s сближаются с ростом асимметрии (рис. 3, *b*). При достижении параметром асимметрии значения D_0 , определяемого равенством

$$D_0 = \sqrt{\frac{\omega_{s0}^2 - \omega_{a0}^2}{\alpha - \beta}}, \quad (12)$$

частоты антисимметричной и симметричной мод совпадают: $\omega_a = \omega_s$. Из уравнения (8) следует, что в этой точке интенсивности полос выравниваются. Естественно, чтобы эта точка была достижима в эксперименте, должно выполняться неравенство $D_0 < 1$. Дальнейший рост параметра D приводит к тому, что при $D > D_0$ частота антисимметричной моды становится больше частоты симметричной моды: $\omega_a > \omega_s$, интенсивность высокочастотной полосы превышает интенсивность низкочастотной полосы. Таким образом, в области малых значений параметра асимметрии: $D < D_0$, с ростом D полосы сближаются, а при $D > D_0$ они начинают разбегаться. Минимальное расстояние между полосами $\Delta\omega = D_0\delta/\omega_{a0}$ достигается при $D = D_0$. Легко показать, что в этой и только в этой точке нормальными модами являются локальные колебания левой и правой ветвей молекулы. Для молекулы D- π -A- π -D, исследованной в работе [22], эта точка достижима в сильно полярных растворителях, что дает возможность прямого измерения частот локальных колебаний (валентных колебаний $-\text{C}\equiv\text{C}$ -групп).

Поведение ИК спектра, подобное представленному на рис. 3, *b*, наблюдалось в экспериментах с молекулой D- π -A- π -D, включающей две $-\text{C}\equiv\text{C}$ -группы [22]. В исследуемой системе нарушение симметрии протекало достаточно медленно и удалось зарегистрировать эволюцию спектров характеристических колебаний. С течением времени нарастало значение параметра асимметрии, что и приводило к наблюдаемым изменениям спектра [19]. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в молекуле с $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группами параметры α и β одного знака, тогда как в молекуле с $-\text{C}\equiv\text{C}$ -группами они разного знака. Является ли это закономерностью, пока не известно, нужны дополнительные экспериментальные исследования на других молекулах.

В исследованных молекулах ИК полосы оказались достаточно узкими, так что выполняется неравенство $\eta_s \cong \eta_a \ll \omega_{a0}$. В этом пределе из уравнения (8) получаем общее выражение для разности частот максимумов полос

$$\Delta\omega = \frac{\sqrt{(\omega_a^2 - \omega_s^2)^2 + 4D^2\delta^2}}{2\omega_{a0}}. \quad (13)$$

Зависимость $\Delta\omega$ от D будет немонотонной, если $D_0 < 1$, и монотонной в противном случае. Обсуждаемая ранее молекула А- π -D- π -А имеет такие параметры, что расщепление полос характеризуется монотонной

зависимостью и хорошо аппроксимируется простым выражением $\Delta\omega = a + bD^2$ с положительными постоянными a и b , не зависящими от растворителя [13,16]. Поскольку параметр асимметрии D , а вместе с ним и расщепление $\Delta\omega$ очень чувствительны к значению энергии взаимодействия молекулы с растворителем [13], то это означает, что $\Delta\omega$ является мерой этой энергии взаимодействия. Если теперь измеренные значения $\Delta\omega$ в серии растворителей расположить в порядке их возрастания, то соответствующие им растворители тоже будут располагаться в порядке возрастания энергии их взаимодействия с молекулой. На качественном уровне этой шкалой можно пользоваться уже сейчас. В рамках модельных представлений возможно создание и количественной шкалы.

Заключение

В настоящей работе в рамках разработанной ранее теории нарушения симметрии переносом заряда в возбужденных квадрупольных молекулах и его проявлений в нестационарных ИК спектрах дана классификация типов возможных изменений ИК спектров с ростом степени асимметрии молекул. Дана физическая интерпретация предсказываемых закономерностей. Из 8 возможных типов изменений, представленных на рис. 2 и 3, в экспериментах уже наблюдались 2 типа [13,22]. Отметим, что до настоящего времени исследованы только две молекулы.

В рассматриваемом подходе нормальными колебаниями являются четная и нечетная комбинации характеристических локальных колебаний. Учитывая, что группы, валентные колебания которых мы изучаем, разнесены на большое расстояние и поэтому очень слабо взаимодействуют друг с другом, можно предположить, что они взаимодействуют с излучением независимо, и в ИК спектрах видны полосы, соответствующие этим колебаниям. В этом случае должны были бы наблюдаться изменения спектров, похожие на представленные на рис. 2. При слабом нарушении симметрии эти группы очевидно имеют близкие дипольные моменты и интенсивности их полос поглощения тоже должны были быть близкими. Экспериментальные данные противоречат этому ожиданию и показывают, что вторая полоса при слабом нарушении симметрии имеет малую интенсивность в согласии с принятым здесь описанием.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00175.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Albota M., Beljonne D., Bredas J.L., Ehrlich J.E., Fu J.-Y., Heikal A.A., Hess S.E., Kogej T., Levin M.D., Marder S.R. et al. // *Science*. 1998. V. 281. P. 1653–1656. doi 10.1126/science.281.5383.1653
- [2] Le Droumaguet C., Mongin O., Werts M.H.V., Blanchard-Desce M. // *Chem. Commun.* 2005. P. 2802–2804. <https://doi.org/10.1039/B502585K>
- [3] Nowak-Krol A., Grzybowski M., Romiszewski J., Drobi-zhev M., Wicks G., Chotkowski M., Rebane A., Gorecka E., Gryko D.T. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 8368–8370. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC44728F>
- [4] Yao H., Okada T., Mataga N. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 7388–7394. <https://doi.org/10.1021/j100358a028>
- [5] Piet J.J., Schuddeboom W., Wegewijs B.R., Grozema F.C., Warman J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 5337–5347. <https://doi.org/10.1021/ja004341o>
- [6] Woo H.Y., Liu B., Kohler B., Korystov D., Mikhailovsky A., Bazan G.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 14721–14729. <https://doi.org/10.1021/ja052906g>
- [7] Strehmel B., Sarker A.M., Detert H. // *ChemPhysChem*. 2003. V. 4. P. 249–259. <https://doi.org/10.1002/cphc.200390041>
- [8] Katan C., Terenziani F., Mongin O., Werts M.H.V., Porrés L., Pons T., Mertz J., Tretiak S., Blanchard-Desce M. // *J. Phys. Chem. A*. 2005. V. 109. P. 302–3037. <https://doi.org/10.1021/jp044193e>
- [9] Pawlicki M., Collins H.A., Denning R.G., Anderson H.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 3244–3266. <https://doi.org/10.1002/anie.200805257>
- [10] Dereka B., Rosspeintner A., Li Z. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 4643–4649. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01362>
- [11] Dereka B., Rosspeintner A., Krzeszewski M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 15624–15628. <https://doi.org/10.1002/anie.201608567>
- [12] Dereka B., Rosspeintner A., Stezycki R. et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. P. 6029–6034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02944>
- [13] Dereka B., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. P. 3927–3932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01821>
- [14] Terenziani F., Painelli A., Katan C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 15742–15755. <https://doi.org/10.1021/ja064521j>
- [15] Ivanov A.I., Dereka B., Vauthey E. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. Art. no 164306. <https://doi.org/10.1063/1.4982067>
- [16] Ivanov A.I., Tkachev V.G. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. Art. no 124309. <https://doi.org/10.1063/1.5116015>
- [17] Ivanov A.I. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 29165–29172. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10985>
- [18] Назаров А.Е., Иванов А.И. // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 86. С. 1206–1214. doi 10.31857/S004445372008021X
- [19] Nazarov A.E., Ivanov A.I., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 2357–2369. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10565>
- [20] Иванов А.И., Ткачев В.Г. // *Изв. РАН. Серия физическая*. 2020. Т. 84. № 5. С. 631–635. doi 10.31857/S0367676520050130
- [21] Dereka B., Helbing J., Vauthey E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 17014–17018. <https://doi.org/10.1002/anie.201808324>
- [22] Söderberg M., Dereka B., Marrocchi A., Carlotti B., Vauthey E. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 2944–2948. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01024>