

Санкт-Петербургский государственный университет

КОЗИНА Дарья Олеговна

Выпускная квалификационная работа

Квантовохимическое исследование двойной эмиссии производных азулена

Уровень образования: магистратура

Направление 04.04.01 химия

Основная образовательная программа ВМ.5512.2020 «Химия»

Научный руководитель: доцент,
кафедра квантовой химии, кандидат
химических наук, Порсев Виталий
Вениаминович

Рецензент: ведущий научный
сотрудник, Федеральное
государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-
Петербургский политехнический
университет Петра Великого»,
кандидат физико-математических
наук, Лещёв Дмитрий
Владимирович

Санкт-Петербург
2022

Содержание

Содержание	2
Введение	3
1 Обзор литературы.....	5
1.1 Основные типы электронных переходов в молекуле	5
1.2 Кинетика процесса люминесценции	6
1.3 Явление двойной люминесценции	8
1.4 Особенности азулена и его производных	11
1.5 Экспериментальные данные о флуоресценции производных азулена	12
1.6 Примеры применения производных азулена.....	16
1.7 Проблемы теоретических исследований двойной эмиссии	18
2 Экспериментальная часть	20
2.1 Выбор объектов исследования	20
2.2 Выбор функционала и базиса.....	21
2.3 Моделирование спектров с учётом колебательного разрешения.....	24
2.4 Общая методика расчёта.....	28
3 Обсуждение результатов	30
3.1 Изучение влияния заместителей на положение электронных уровней	30
3.2 Смещение электронных уровней внутри конкретных серий.....	33
3.3 Влияние донора и акцептора на форму и положение линий в спектре	37
3.4 Влияние искажения симметрии	40
3.5 Зависимость интенсивности флуоресценции от замещения.....	42
3.6 Условия достижения двойной флуоресценции	45
Выводы	47
Список цитированной литературы	49

Введение

Изучение и открытие новых органических люминесцентных молекул – это огромная часть химической науки. Большинство люминофоров подчиняются эмпирическому правилу Каша: излучение фотона всегда происходит с низшего возбуждённого уровня данной мультиплетности [1]. Однако среди всего многообразия известных органических светоизлучателей встречаются объекты, излучающие и против этого правила.

Излучение с более верхних возбуждённых уровней означает, что не происходит внутрикомбинационная конверсия – безызлучательный переход между возбуждёнными уровнями – что приводит к тому, что меньше энергии рассеивается и излучение оказывается более эффективным. Иными словами, в этом случае растут квантовый выход и интенсивность люминесценции [2]. К тому же, излучатели против правила Каша способны давать две или несколько полос излучения за счёт того, что флуоресценция происходит с уровней, обладающих разной энергией. Двойная флуоресценция или фосфоресценция потенциально позволяет разрабатывать OLED-дисплеи с применением одного соединения вместо двух, что значительно упрощает технологию и снижает затраты, а также получить белые светодиоды, что почти недостижимо при использовании стандартных излучателей. Кроме того, такие молекулы оказываются особенно перспективны в биоимиджинге и в качестве оптических сенсоров (например, датчиков температура/влажность) за счёт того, что разные полосы дают разный ответ на внешние раздражители. Разработка молекул с настраиваемым цветом люминесценции, а также интенсивным излучением сразу с нескольких уровней, таким образом, оказывается перспективным направлением как для научных исследований, так и для практических приложений [3]. Понимание того, как управлять длинами волн флуоресценции и как обеспечить стабильное и интенсивное излучение с нескольких уровней сразу, значительно бы расширило полезность молекул, излучающих против правила Каша.

В настоящее время поведение излучателей против правила Каша для некоторых молекул остаётся предметом споров. Действительно, в некоторых ситуациях оказывается тяжело отличить такой способ излучения от люминесценции примесей, наличия экспериментальных артефактов и т.п. В случаях, когда экспериментальные методы неспособны дать точный ответ о природе излучения, установить его

происхождение могут квантово-химические исследования [2]. Теоретические исследования способны расширить понимание обсуждаемого явления, описать и предсказать свойства потенциально применимых в промышленности объектов. Однако до сих пор нет единого разработанного вычислительного протокола для описания подобных объектов, как и нет их систематических исследований.

Наиболее изученной среди всех излучателей против правила Каша является молекула азулена [4]. Она мала по размеру и состоит только из атомов углерода и водорода, что делает её простой для расчётов. Атомы водорода в азулене могут быть замещены на функциональные группы, что потенциально позволяет производить настройку излучения путём введения в систему заместителей разного рода [5]. Таким образом, азулен оказывается идеальным объектом исследования: для него и его производных подтверждена природа излучения против правила Каша; на основе молекулы азулена можно создать различные производные; молекула азулена обладает простой структурой, то есть не требует значительных вычислительных затрат. В данной работе будет проведено систематическое теоретическое изучение способов регулирования длин волн флуоресценции и получения излучения с нескольких электронных уровней одновременно при помощи различных функциональных групп. Таким образом, цель настоящей работы состоит в установлении влияния разного рода групп, введённых в азуленовую систему, на её фотофизические свойства, а также в поиске конкретных путей регулирования природы излучения.

1 Обзор литературы

1.1 Основные типы электронных переходов в молекуле

Молекулы, если они не подвержены каким-либо изменениям извне, обычно существуют в своём основном состоянии. Это состояние обладает наименьшей возможной для данной конкретной молекулы энергией и для большинства известных веществ обладает синглетной мультиплетностью (S_0). Под действием внешнего возбуждения: света, электрических импульсов, энергии химических реакций и т.д. в молекуле возможен переход электронов с более низких на более высокие по энергии электронные уровни – поглощение энергии. При прекращении воздействия молекула возвращается в своё основное состояние, при этом снова теряя энергию. Выделяют несколько способов перехода из возбуждённых состояний в основное. Для простоты восприятия все они изображены на диаграмме Яблонского (Рис. 1).

1. Колебательная релаксация. Электрон спускается с более высокого на низший колебательный уровень в пределах одного электронного уровня.

2. Внутренняя конверсия.

Происходит безызлучательный переход электрона на более низкий возбуждённый энергетический уровень (Например, $S_2 - S_1$).

3. Флуоресценция. Переход электрона с возбуждённых синглетных уровней на любой колебательный уровень основного состояния. Релаксация происходит с испусканием фотона, что возможно только если разница между энергиями этих состояний велика.

4. Интеркомбинационная конверсия. Безызлучательный переход электрона из синглетного состояния в триплетное (или наоборот). В этом случае происходит изменение спина электрона, в следствие чего такие переходы являются запрещёнными, но с малой вероятностью возможны.

5. Фосфоресценция. Излучательный процесс возвращения молекулы из возбуждённого триплетного состояния в основное синглетное. Этот переход, как и предыдущий, является запрещённым по спину. В результате, время жизни

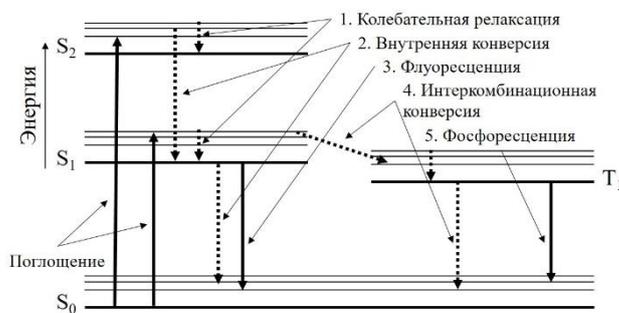


Рисунок 1. Диаграмма Яблонского с указанием основных процессов

возбуждённого триплетного состояния оказывается больше, чем синглетного, то есть длительность свечения у фосфоресценции больше, чем у флуоресценции.

б. Задержанная флуоресценция. Процесс происходит в несколько этапов: сначала электрон в результате интеркомбинационной конверсии переходит из возбуждённого синглетного состояния в триплетное, после чего снова без излучения возвращается обратно, затем происходит излучательный переход в основное синглетное состояние из возбуждённого синглетного – флуоресценция [6].

Таким образом, все переходы можно разделить на две группы: излучательные и безызлучательные. В первом случае вещество сбрасывает накопившуюся энергию в виде фотонов – то есть светится. Во втором случае избыток энергии расходуется в результате движения молекул, их вращения, изменения конформаций и соударений друг с другом. Реальное излучение всегда будет меньше потенциально возможного, так как процесс испускания фотона всегда конкурирует с процессами безызлучательной релаксации.

1.2 Кинетика процесса люминесценции

В этой части будут более подробно рассмотрены конкуренция отмеченных ранее процессов друг с другом и основные количественные характеристики излучения молекул [7]. Будем рассматривать только переходы между синглетными состояниями, так как в данной работе не будут изучаться молекулы, которые обладают излучением с триплетного уровня (фосфорофоры). Для каждого процесса введём свою константу скорости и обозначим их следующим образом:

K_r^s – константа скорости флуоресценции (излучательного перехода $S_1 - S_0$);

K_{ic}^s – константа скорости внутренней конверсии (безызлучательного перехода $S_1 - S_0$);

K_{isc} – константа скорости интеркомбинационной конверсии;

$K_{nr}^s = K_{ic}^s + K_{isc}$ – константа возвращения в основное состояние из возбуждённого синглетного без излучения света.

Классическое выражение для процесса релаксации даётся химической кинетикой в следующем виде:

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 \exp(-t/\tau_s) \quad (1.2.1)$$

Согласно этому выражению $[{}^1A^*]$ – концентрация возбуждённых молекул в момент времени t пропорциональна общей концентрации молекул, попавших в возбуждённое состояние $[{}^1A^*]_0$. Величина τ_s , входящая в знаменатель экспоненты,

называется временем жизни возбуждённого синглетного состояния. По своему определению время жизни возбуждённого состояния – величина, обратная сумме констант безызлучательной и излучательной релаксации: $\tau_s = \frac{1}{K_r^s + K_{nr}^s}$. Таким образом, время жизни определяет, как долго молекула способна находиться в возбуждённом состоянии после сообщения ей энергии и до возвращения в основное состояние. Эта величина оказывается особой для каждого возбуждённого состояния каждой отдельной молекулы. Как правило, чем больше время жизни, тем дольше молекула способна излучать свет и тем перспективнее она для практического применения.

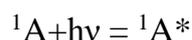
Ещё одной важной характеристикой, количественно описывающей способность вещества к испусканию света, является квантовый выход. Это доля молекул, которые возвращаются в основное состояние с излучением фотонов, от всех молекул, попавших в возбуждённое состояние. Так, квантовый выход люминесценции пропорционален времени жизни соответствующего возбуждённого состояния:

$$\Phi = \frac{K_r^s}{K_r^s + K_{nr}^s} = K_r^s * \tau_s \quad (1.2.2)$$

Для простоты использования квантовый выход может быть выражен не через константы скорости, а через концентрации молекул. В этих терминах его определение будет сформулировано как отношение числа частиц, испустивших фотоны $i_F(t)$, к общему числу возбуждённых молекул:

$$\frac{i_F(t)}{[{}^1A^*]} = K_r^s * \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (1.2.3)$$

Названные величины оказываются очень удобны для описания люминесцентных свойств соединения и сравнения характеристик молекул друг с другом. В эксперименте непосредственно измеряют интенсивность люминесценции, которая, в свою очередь, может быть пересчитана в квантовый выход. Чтобы найти связь между этими параметрами, сначала рассмотрим реакцию возбуждения:



Обозначим через N_0 число фотонов, пропускаемых в заданный промежуток времени через единицу объёма разбавленного раствора флуорофора. Константа скорости рассматриваемого процесса возбуждения (K_a) будет гораздо выше констант скорости дезактивации. При более длительном пропускании света $[{}^1A^*]$ – равновесная концентрация возбуждённой молекулы - становится постоянной, а само состояние ${}^1A^*$

- устойчивым. Измерения, проводимые в этих условиях, называются стационарными. Выразим изменение равновесной концентрации возбуждённых молекул:

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = 0 = K_a \alpha N_0 - (K_r^s + K_{nr}^s)[{}^1A^*] \quad (1.2.4)$$

Величина $K_a \alpha N_0$ (α здесь коэффициент пропорциональности) выражает количество поглотившихся фотонов в единицу объёма за единицу времени. Перепишем её как αI_0 , где I_0 – интенсивность падающего света (в молях фотонов на литр, на секунду) и получим концентрацию $[{}^1A^*]$:

$$[{}^1A^*] = \frac{\alpha I_0}{(K_r^s + K_{nr}^s)} \quad (1.2.5)$$

Таким образом, интенсивность стационарного состояния по определению – величина, пропорциональная количеству излучаемых в результате флуоресценции фотонов в единицу объёма, за единицу времени. Она выражается:

$$I_F = K_r^s [{}^1A^*] = \alpha I_0 \frac{K_r^s}{K_r^s + K_{nr}^s} = \alpha I_0 \Phi \quad (1.2.6)$$

Итак, время жизни, квантовый выход и интенсивность – наиболее важные характеристики люминесценции. Чем они выше, тем проще становится не только наблюдать люминесценцию исследуемого соединения, но и применять само вещество на практике. Из приведённых выше уравнений становится очевидным, что эти характеристики зависят от величины констант скорости излучательного и безызлучательного распада возбуждённого состояния и их соотношения друг с другом. Получается, что улучшению люминесцентных свойств молекулы значительно способствует снижение её способности к безызлучательной дезактивации [6].

1.3 Явление двойной люминесценции

Люминесценция большей части молекул происходит по правилу Каша. Согласно этому правилу «в органических молекулах независимо от того, какое электронное состояние данной множественности возбуждено, излучающий электронный уровень является самым низким возбуждённым уровнем данной множественности» [1]. Говоря более простыми словами, излучение всегда происходит с самого низкого возбуждённого уровня соответствующей мультиплетности. Объяснение этого факта заключается в том, что обычно энергетический разрыв между электронными уровнями основного состояния S_0 и первого возбуждённого S_1 оказывается больше, чем между остальными возбуждёнными уровнями. Это значит, что возможность безызлучательной релаксации возбуждённого состояния оказывается наименьшей

именно при излучении с низшего возбуждённого уровня. Доля перехода в основное состояние с излучением света в данном случае максимальна, увеличивается квантовый выход перехода S_1-S_0 до того, что остальными переходами можно пренебречь [2]. Из правила Каша вытекает одно важное свойство, а именно, что вне зависимости от энергии возбуждения излучение молекулы будет характеризоваться определённой и единственной длиной волны. Действительно, длина волны излучения оказывается характеристичной величиной для конкретной молекулы и соответствует энергии перехода между уровнями S_1 и S_0 , а весь избыток энергии, сообщённый молекуле при возбуждении, рассеивается путём безызлучательной релаксации.

Для некоторых люминофоров было замечено уникальное фотофизическое явление – двойная флуоресценция. В таких молекулах происходит излучение сразу двух длин волн, то есть в процессе испускания принимают участие как минимум два возбуждённых электронных состояния. В настоящий момент в литературе представлены люминофоров с разной природой двойного излучения. Например, две длины волны флуоресценции могут быть связаны с перегруппировками в молекуле и перестройкой возбуждённого состояния в процессе излучения. В таком случае мы просто наблюдаем смесь двух изомеров, каждый из которых обладает своим собственным излучением в соответствии с правилом Каша. Встречаются примеры излучателей, которые изменяют свою структуру в возбуждённом состоянии [7] или образуют эксимеры – агрегаты в возбуждённом состоянии [8]. Такое излучение не является в действительности излучением против правила Каша, хотя и имеет свои преимущества. Этим разнообразие фотофизического поведения веществ не ограничивается. Существует примеры, когда одна и та же молекула, в одной и той же электронной конфигурации способна излучать фотоны одновременно с несколько разных электронных уровней, либо с одного, но лежащего по энергии выше уровня S_1 . Такие соединения называют излучателями против правила Каша [9]. Легко предположить, что такое поведение люминофоров вызвано тем, что энергетическая разница между более высокими возбуждёнными уровнями (выше S_1) оказывается достаточно высокой или их положение таково, что безызлучательные процессы оказываются маловероятны.

Во всех системах, даже если механизмы излучения оказываются разными, основную роль играют одни и те же характеристики молекул. Важными оказываются

величина энергетического разрыва между электронными состояниями, силы осциллятора для переходов, симметрия уровней, между которыми рассматривается переход. Различное соотношение между этими величинами для перехода с низшего возбуждённого уровня и более высоких будет определять фотофизическое поведение молекулы. Излучению против правила Каша способствуют: большой энергетический разрыв $E_n - E_{n-1}$, достаточный для снижения к минимуму доли внутренней конверсии; высокая сила осциллятора $E_n - E_0$ и низкая $E_1 - E_0$ ($n > 1$); одинаковая симметрия возбуждённых уровней E_n и E_{n-1} . По происхождению излучения выделяют два механизма процесса:

1. Высокая разница энергий между S_1 и S_2 , большая сила осциллятора перехода $S_0 - S_2$. Реализующийся механизм называют конкурентным, так как наблюдается эмиссия с обоих уровней, но для одного из них она более интенсивна. Такой механизм характерен для азулена и его производных, тиокетонов [2].

2. Разница между энергиями S_1 и S_2 и сила осциллятора перехода $S_0 - S_1$ очень малы, а сила осциллятора перехода $S_0 - S_2$ велика. В этом случае электроны очень легко переходят с S_1 на S_2 даже за счёт тепловой энергии и наблюдается флуоресценция только со второго возбуждённого уровня S_2 . Это поведение характерно, например, для овалена [2].

Стоит отметить, что при достаточном энергетическом разрыве между более высокими по энергии возбуждёнными уровнями и запрете перехода между ними по соображениям симметрии возможна люминесценция и с более высоких возбуждённых уровней [2].

Теоретическое описание в большей степени оказывается необходимо для того, чтобы стало понятно, как можно регулировать свойства молекул и добиваться проявления излучения против правила Каша искусственно. Стратегии нарушения правила Каша разрабатываются для создания уникальных люминофоров, способных к демонстрации нескольких полос излучения, что открывает новые возможности их применения. Однако очень большая часть веществ, заявленных как «излучатели против правила Каша», которые были разработаны в последние годы, на самом деле имеет другие механизмы излучения. В работах хоть и достигался нужный эффект, но причины, свойства и способы регулирования фотофизических свойств не были достаточно изучены и вызывают много вопросов [3]. Наибольший интерес на практике

представляют, конечно, люминофоры с двойной эмиссией конкурентного типа. В настоящий момент к ним относят азулен и его производные, ароматические ацены, полиены, тиокетоны, металлопорфирины, ароматические карбонильные соединения, хиноны и галогенированные ароматические соединения [10].

Наиболее изученными среди всех оказываются азулен и его производные. Это одна из немногих групп веществ, для которых точно теоретически подтверждена природа флуоресценции против правила Каша. Как говорилось выше, в азуленах конкурентный механизм генерации излучения, позволяет рассчитывать на возможность вовлечения одновременно двух или более возбуждённых состояний в процессы излучения света.

1.4 Особенности азулена и его производных

Уникальные фотофизические свойства молекулы азулена обусловлены её молекулярной структурой. Эта молекула состоит из двух колец: пятичленного и семичленного. Важно, что электроны концентрируются в малом кольце, тогда как семичленное кольцо оказывается бедным электронами, благодаря чему происходит разделение зарядов и молекула приобретает значительный дипольный момент. Данное распределение электронной плотности связано, в свою очередь, с наиболее сильной

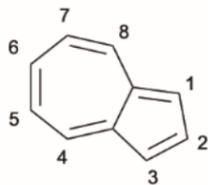


Рисунок 2. Схема молекулы азулена с порядковым обозначением положений

стабилизацией молекулы при достижении ей ароматичности. При изучении фотофизических свойств важными оказываются положение высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей, так как именно переход электронов между ними как правило оказывается основным. ВЗМО азулена локализована в основном в его нечётных положениях, а НСМО – в чётных, если пользоваться обозначениями на рис. 2 [11]. Оказывается, что первое электронное возбуждённое состояние S_1 расположено очень низко по энергии, из-за чего увеличивается его энергетический разрыв с уровнем S_2 . Широко известно, что энергии ВЗМО и НСМО можно менять путём введения в молекулу донорных или акцепторных функциональных групп. Для азулена было показано, что введение электрон-донорных заместителей в нечётные положения кольца увеличивает разницу S_2-S_1 , в то время как электрон-акцепторные заместители оказывают противоположный эффект. Верно и обратное: электрон-

акцепторные группы в чётных положениях приводят к росту энергетического разрыва S_2-S_1 , а электрон-донорные – к его сокращению [2].

Помимо затруднённого безызлучательного перехода S_2-S_1 , обусловленного большой энергетической разницей между ними, особое поведение азулена вызвано ещё и мощным тушением флуоресценции из низшего возбуждённого состояния S_1 . Измеренные времена жизни состояния S_1 азулена варьируются от приблизительно 2 пс в растворе до приблизительно 1 пс в газовой фазе. Такие короткие времена жизни характерны для случаев, когда безызлучательная релаксация происходит намного быстрее, чем излучательная. Теоретические исследования позволили обнаружить пересечение между уровнями S_1 и S_0 , с точки зрения которого и можно объяснить сверхбыстрое затухание этого перехода и резкое снижение интенсивности излучения. Было подсчитано, что квантовый выход флуоресценции $\Phi(S_2)$ из второго возбуждённого состояния превосходит $\Phi(S_1)$ на 4 порядка, в то время как константа скорости безызлучательной внутренней конверсии $K_{ic}(S_2-S_1)$ в 100 раз меньше, чем $K_{ic}(S_1-S_0)$ [12].

В литературе имеются сведения о том, что величина разрыва должна быть больше 10000 см^{-1} для возникновения излучения со второго возбуждённого уровня S_2 [13]. Если же данная величина оказывается меньше, то азуленовое производное ведёт себя как обычный флуорофор и демонстрирует излучение по правилу Каша. Можно также предположить, что пограничная ситуация позволит реализовываться двум путям излучательной релаксации одновременно, то есть получить флуорофор, излучающий на двух длинах волн [14].

1.5 Экспериментальные данные о флуоресценции производных азулена

Молекула азулена и её производные представляют собой удобную для описания и исследования группу соединений, обладающих эмиссией против правила Каша. В этом пункте работы будут рассмотрены производные азулена, которые были получены экспериментально, а также их фотофизические свойства и некоторые особенности, перспективные для дальнейшего применения. Целесообразно начать это обсуждение со свойств самого азулена.

На рис. 3 показан спектр поглощения азулена в 2-метилпентане. Спектр составлен из двух наиболее интенсивных, отделённых друг от друга полос, соответствующих электронным переходам S_0-S_1 и S_0-S_2 . Обе полосы демонстрируют

сильное колебательное расщепление, а 0-0 пики, соответствующие чисто электронным переходам, находятся на 350 нм для S_0-S_2 перехода и на 750 нм для полосы, соответствующей переходу S_0-S_1 . При этом интенсивность последнего оказывается больше, чем в 5 раз ниже, чем интенсивность более коротковолнового пика. При снятии спектров флуоресценции переход S_1-S_0 вовсе не наблюдается

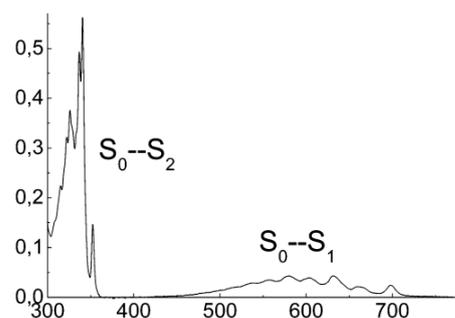


Рисунок 3. Спектр поглощения азулена в 2-метилпентане, взят из [13]. По оси ординат отложены относительные интенсивности поглощения, по оси абсцисс длины волн поглощения в нм

(рис. 4), как велика бы не была энергия возбуждающего излучения. В свою очередь

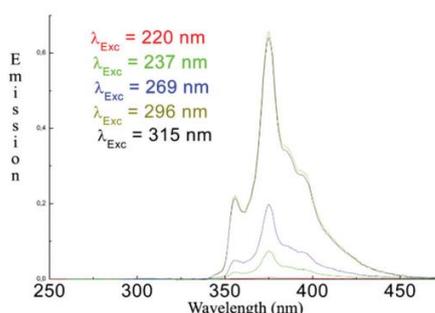


Рисунок 4. Спектр флуоресценции S_2-S_0 азулена в 2-метилпентане при разных энергиях возбуждения, рисунок взят из [13]

полоса испускания S_2-S_0 проявляется при различных длинах волн возбуждения, причём все спектры имеют одинаковую форму [13].

Простейшие производные азулена изучаются ещё с 70-х годов прошлого века. Были синтезированы азулены с различными заместителями и экспериментально изучены их фотофизические свойства. Из исследования синтезированных на тот

момент производных было заключено, что часть производных азулена демонстрирует излучение со второго возбуждённого уровня, а часть – со второго и первого одновременно.

К первой группе можно отнести, например, азулены, замещённые алкилами или галогенами. В этих случаях, согласно исследователям [15] оба возбуждённых состояния претерпевают батохромный сдвиг. Интересным оказывается тот факт, что колебательная структура и интенсивность полосы поглощения S_0-S_1 оказывается сходной с данной полосой в спектре поглощения азулена, тогда как форма второй полосы поглощения изменяется. Авторами также было замечено, что рост излучательной константы скорости релаксации второго возбуждённого состояния связан не столько с характером заместителей, сколько с их положением. Уникальным открытием стало то, что данная группа производных в определённых условиях способна проявлять излучение, соответствующее переходу S_2-S_1 .

Ко второй группе были отнесены производные азулена с карбонильными группами в качестве заместителей (рис. 5). В этом случае было отмечено, что

заместитель оказывает очень слабое влияние на хромофорный центр. Обе полосы поглощения идентичны полосам в спектре поглощения азулена, за исключением их гипсохромного сдвига. В спектрах флуоресценции было отмечено резкое падение интенсивности S_2-S_0 перехода за счёт сокращения энергетической разницы между первым и вторым возбуждёнными уровнями и, как следствие, ростом вклада внутренней конверсии [15].

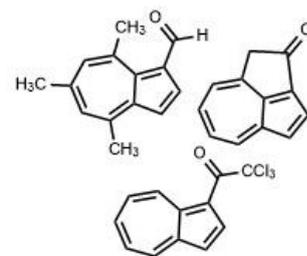


Рисунок 5. Структуры производных азулена, рассмотренные в [15]

Установлено, что интенсивности флуоресценции производных азулена коррелируют с обозначенной энергетической разницей. К тому же, ещё в ранних работах по азуленам было показано, что основным путём безызлучательной релаксации состояния S_2 оказывается внутренняя конверсия в S_1 [16]. Отмечается, что квантовый выход перехода S_2-S_1 для всех соединений, изображённых на рис. 6, оказывается мал. Это справедливо даже в тех случаях, когда эффект тяжёлого атома должен способствовать росту интенсивности излучения (молекулы с хлором и иодом), что связывают с очень малым временем жизни обоих возбуждённых состояний. В соединениях с метокси-, гидроксо- и диметиламиногруппами, а также нитро- и сложноэфирными группами в соседних положениях энергетическая разница уменьшается, растёт внутренняя конверсия, а значит ещё значительно падает квантовый выход. Однако даже для производных азулена, которые характеризуются большой энергетической разницей между S_1 и S_2 , внутренняя конверсия между этими уровнями оказывается достаточно эффективна. В большинстве случаев именно этот процесс оказывается основным и преобладает над флуоресценцией и интеркомбинационной конверсией. Из этого следует, что в уникальном случае азуленовых систем релаксация возбуждённых состояний на самом деле подчиняется тем же правилам, что и в обычных молекулах. Из всего сказанного выше может

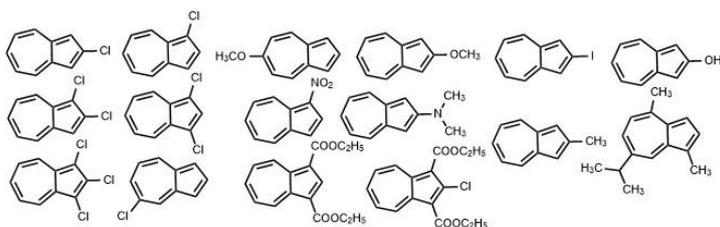


Рисунок 6. Структуры производных азулена, синтезированные в [16]

показаться, что интенсивности излучения коррелируют с разностями энергий между соответствующими уровнями. К сожалению, это не всегда выполняется, и особенно

кинетическая схема усложняется, когда речь идёт о введении дополнительного сопряжения [16].

Попытка описать влияние сопряжения замещающего фрагмента на длину волны и коэффициент поглощения максимума в спектре была проведена на примере производных азулена, структуры которых изображены на рис. 7. Исходное соединение 2a проявляет в спектре поглощения (рис. 8) интенсивную полосу на 389 нм и широкую слабую полосу при 425 нм. Соединение 9, с фенильным заместителем, проявляет аналогичные полосы с незначительным батохромным сдвигом (в пределах 10 нм). Авторы объясняют такое слабое влияние с позиции отсутствия эффективного π -сопряжения, так как фенильное кольцо по данным рентгеноструктурного анализа расположено перпендикулярно к

плоскости азуленового фрагмента. А вот соединение 7 демонстрирует более значительный батохромный сдвиг – максимумы на 439 и 466 нм, так как в этой молекуле

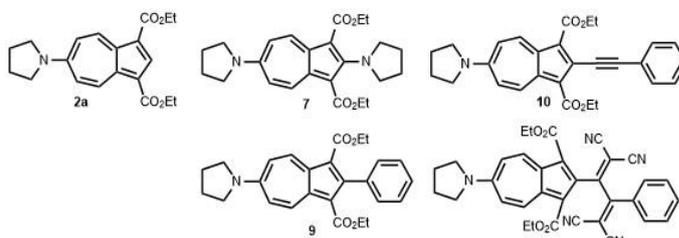


Рисунок 7. Структуры производных азулена, полученные в [17]

присутствуют сразу две донорные группы пирролидина. Спектр молекулы 10 отличается интенсивным пиком на 426 нм, который авторы связывают с переносом заряда между этинильным и аминовыми фрагментами. В спектре соединения 11 новая

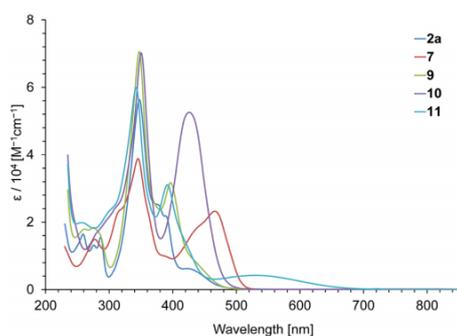


Рисунок 8. Спектры поглощения в дихлорметане производных азулена, изображённых на рис. 9. Рисунок взят из [17]

полоса возникла на 532 нм. Аналогично её объясняют внутримолекулярным переносом заряда. В итоге, введение различных заместителей с кратными связями не позволило обнаружить строгих закономерностей. Отмечено лишь, что возникновение π -сопряжения, которое оказывает значительное влияние на спектр,

тесно связано с геометрией образующейся молекулы [17].

Современные исследования [18] позволили заключить, что присоединение электрон-донорных заместителей в нечётные положения уменьшает энергетический разрыв между S_0 и S_1 , но повышает между S_1 и S_2 , а акцепторные заместители приводят к противоположному эффекту. Уже было сказано ранее, что изменение в структуре

электронных уровней приводит к изменению цвета излучения. Так, максимум поглощения соединения с двумя акцепторными альдегидными группами в положениях 1 и 3 азулена (центральный столбец внизу на рис. 9) достигает 750 нм, то есть смещается вплоть до ближней инфракрасной области [18]. Это максимальное обнаруженное смещение, оно доказывает, что излучение азуленов способно покрывать не только весь видимый спектр, но и захватывать ближнюю инфракрасную область (БИК).

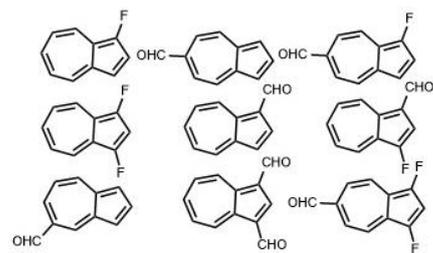


Рисунок 9. Структуры производных азулена, синтезированные в [18]

Помимо простых замещённых азуленов были изучены системы, содержащие более одного азуленового фрагмента в цепи. Например, были синтезированы линейные 1,3'-связанные полиазулены (рис. 10). В таких системах интенсивность полосы поглощения S_0-S_1 оказывается обратно пропорциональна числу азуленовых фрагментов в цепи. В свою очередь, другие типы сопряжения могут приводить к значительной перестройке ВЗМО и НСМО в полимере и даже прекращению излучения против правила Каша [19].

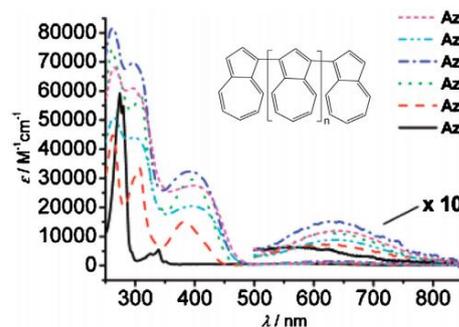


Рисунок 10. Спектры поглощения 1,3'-связанных азуленов [19]

1.6 Примеры применения производных азулена

Ранее уже были отмечены перспективы применения азуленов ввиду их уникальных свойств в различных оптических и оптоэлектрических приложениях [20]. В настоящий момент большинство примеров отражает использование азуленов в качестве мультисенсоров за счёт возможности быстрого переключения излучения с одной длины волны на другую под действием внешней среды.

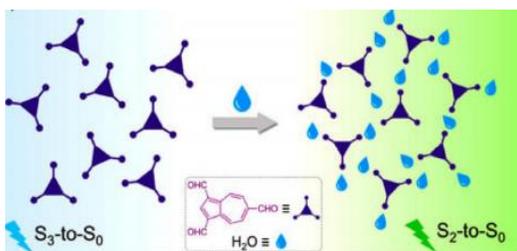


Рисунок 11. Схема переключения излучения азулена, замещённого альдегидными группами [21]

Введение альдегидных групп (рис. 11) в систему, эта молекула уже была отмечена выше, позволило получить замещённый азулен, излучающий с третьего возбуждённого уровня S_3 . Добавление воды приводит к связыванию этой молекулы с водородом, в этом случае доминирующее влияние приобретает

флуоресценция S₂-S₀, что сопровождается переключением цвета свечения с синего на зелёный [21].

В работе [22] ещё раз отмечена возможность модифицированного азулена служить эффективным pH-сенсором. Добавление кислоты приводит к протонированию азуленового фрагмента и немедленному появлению интенсивной полосы излучения в более длинноволновой области, чем у самого азулена. Сдвиг происходит более, чем на 100 нм, так что этот эффект хорошо различим. Но азулены оказываются чувствительны не только к pH. Стабильный и селективный хемосенсор на ионы фтора был разработан на основе азулена и эфира борной кислоты [23]. Предположительно, он действует по механизму гость-хозяин. Взаимодействие фтора с бромом в молекуле сенсора приводит к тому, что последний меняет гибридизацию с sp² на sp³, взаимодействие с фрагментом азулена искажается и цвет раствора меняется со светло-зелёного на жёлтый, что легко детектируется прибором и даже невооружённым глазом [23].

На основе азулена строят интересные фотопереклюатели (рис. 12). Исходная молекула способна к обратимому присоединению протона. Новая протонированная форма фотоциклизуется при комнатной температуре, превращаясь в закрытый изомер. В спектре излучения при изомерном переходе происходит гипсохромный сдвиг максимума на 100 нм. Так, система азулена от большинства остальных фотопереклюателей, где происходит сдвиг в более длинноволновую область за счёт расширения сопряжённой системы. Кроме того, протонирование открытой формы o-ATE и депротонирование закрытой c-ATE-H⁺ вызывает гипсохромный сдвиг более чем на 120 нм для их S₀-S₁ перехода. В конечном итоге, каждое изменение на рис. 12

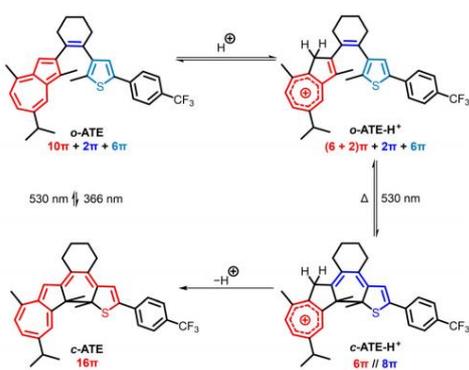


Рисунок 12. Протонно-управляемый фотохромизм соединения на основе азулена в его открытом (вверху) и закрытом (внизу) изомерах. Взято из [24]

сопровождается заметным изменением цвета и интенсивности излучения. Подобные результаты демонстрируют большой потенциал использования молекул на основе азулена в качестве молекулярных фотопереклюателей, реагирующих на множественные стимулы: pH, температуру, свет. Кроме того, соединение обладает низкой биотоксичностью и потенциально применимо для визуализации и детектирования условий даже в биологических объектах [24].

Азулен перспективен и с точки зрения полимерной химии. В одну стадию дешёвым и «зелёным» способом удалось получить полимерную азуленовую цепочку. Уникальность её заключается не только в простом пути синтеза, но и в редком диапазоне поглощения – выше 650 нм. Такие простые полимеры исключительно полезны в качестве фотоактивного слоя для солнечных батарей - устройств нового поколения для сбора энергии [25].

1.7 Проблемы теоретических исследований двойной эмиссии

В последнее время, с развитием вычислительной химии, интерес к азуленам возродился. В своих работах А. Коста и А. Лопес-Кастильо [26, 27] теоретически описали стабильность, электронную структуру, ароматичность, дипольный момент, спектры поглощения, полупроводниковые и другие свойства сложных полимерных систем на основе азулена. В работах было проведено сравнение азуленовых полимеров с нафталиновыми аналогами, установлено влияние длины цепи на электрические, механические, оптические свойства и стабильность перспективных материалов. Такое всестороннее описание позволило авторам предсказать существование азуленовых аналогов графена и нанотрубок, тем самым открыв подобным полимерам новые возможности развития. Однако таких работ существует не так много. Во многом это связано с трудностями, возникающими при теоретическом изучении фотофизических свойств азулена и его производных.

В экспериментальных спектрах поглощения и флуоресценции наблюдается сильное расщепление полос, что может быть теоретически учтено только путём включения в расчёт колебательных вкладов. Удалось достичь хорошего согласия спектров с экспериментом и описать фотофизические свойства против правила Каша, используя систематический общий вычислительный подход, сочетающий вычисление электронной структуры методами *ab initio* и использование полуклассической динамики для ядер [11]. В работе задействованы учёт неадиабатичности через стандартную динамику заселённости возбуждённых уровней и метод моделирования спектров с учётом эффектов Герцберга-Теллера, то есть вклада члена, соответствующего линейному изменению дипольного момента перехода. Позднее авторы показали способы выхода за рамки гармонического приближения, условия нулевой температуры и Кондоновского приближения, а также их последствия [28]. В результате им удалось вывести общее выражение для моделирования электронных

спектров с колебательным разрешением при конечной температуре, основанное на волновых функциях. Данная теория потенциально позволит моделировать спектры более крупных систем, чем азулен, кроме того, исследовать сольватированные молекулы [29]. Однако можно видеть, что для азулена использование всех уточнений сразу не является необходимым, так как хорошо работают приближения. Главными, оказывающими значительное влияние, пунктами в моделировании колебательного разрешения всё же является учёт колебаний ядер и не Франк-Кондоновских вкладов. Эта теория разрабатывается довольно давно [30, 31, 32] и будет подробно описана в следующем разделе.

К сожалению, даже точного моделирования формы спектральных полос недостаточно. Для полного описания фотофизических свойств системы необходимо знать константы излучательных и безизлучательных переходов, их соотношения. Только это позволит вычислить реальные интенсивности и квантовые выходы излучения, времена жизни каждого возбуждённого уровня. Иными словами, необходимо наиболее полно описать конкуренцию между всеми происходящими процессами. Полный расчёт всех констант позволит спрогнозировать люминесценцию с обеих уровней и построить полную теоретическую модель явления двойной эмиссии. Эти вычисления требуют помимо квантовохимических расчётов задействовать теории распада возбуждённых состояний, рассмотреть кинетические модели, включающие все задействованные электронные состояния [5], использовать дополнительные программные пакеты.

2 Экспериментальная часть

2.1 Выбор объектов исследования

Ранее говорилось, что введение заместителя в систему азулена способствует не только изменению структуры молекулы, но и смещению её энергетических уровней относительно друг друга и в абсолютной энергетической шкале. Поскольку задачи работы включают описание закономерности этих смещений и их связь с формами и интенсивностями спектров, было решено рассмотреть серию производных азулена с заместителями различной природы, которые поочерёдно были введены в каждое из доступных положений азуленовой системы.

В первую очередь были выбраны заместители, проявляющие различные электронные эффекты. Электронные эффекты принято разделять на индуктивный и мезомерный. Индуктивным эффектом называется смещение электронной плотности по цепочке σ -связей за счёт различной электроотрицательности атомов, которые образуют эту связь [33]. В качестве донорных по индуктивному эффекту заместителей (проявляющих +I - эффект) были рассмотрены $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Среди этих двух заместителей этил проявляет более сильный донорный эффект. Остальные же рассмотренные заместители являются акцепторами по индуктивному эффекту (-I - эффект). Это объясняется тем, что электроотрицательность атома водорода, с которым ведётся сравнение, ниже большинства других атомов, которые представляют основу типичных функциональных групп. Очевидно, что чем более электроотрицательным является центральный атом группы, тем более сильным индуктивным акцептором оказывается эта группа [34]. Мезомерным эффектом или эффектом сопряжения называется частичная, реже полная, передача пары электронов между сопряжённой системой и заместителем. Таким образом, мезомерный эффект приводит к распределению p - и π -электронов по всей системе. Как и в случае индуктивного, с точки зрения мезомерного эффекта заместители тоже могут выступать донорами (проявлять +M - эффект) и акцепторами (отрицательный эффект сопряжения, -M - эффект) [33]. Донорами выступают заместители, в составе которых присутствует атом с неподелённой электронной парой, к примеру, $-\text{OH}$, $-\text{OMe}$, $-\text{NH}_2$ или галогены. Акцепторы должны быть способны принимать пару электронов – это группы с кратными связями, такие как $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$. Сила заместителей с точки зрения мезомерного эффекта подчиняется следующим правилам: заместители, которые

содержат атомы более электроотрицательных элементов в пределах одного периода обладают меньшим донорным эффектом, но большим акцепторным; при движении вниз по группе донорный эффект уменьшается [34].

Очевидно, что во всех случаях, когда возникает мезомерный эффект, он конкурирует с индуктивным. Обуславливающие индуктивный эффект σ -электроны находятся внутри, прочнее связаны с ядрами и обладают меньшей поляризуемостью, так что изменение дипольного момента, связанное с их смещением, оказывается, в большинстве случаев, меньше, чем смещение электронной плотности под действием эффекта сопряжения. В свою очередь, если для индуктивного эффекта разработаны различные шкалы и способы математического описания (например, уравнение Гаммета-Тафта), то мезомерный эффект очень сильно зависит от природы остальной части молекулы. Оба эти эффекта зависят так же от положения замещения и рассматриваемого процесса. Усложняет задачу общего описания ещё и то, что в данной работе рассматривается не только основное состояние, но и возбуждённые, для которых вовсе не сформулировано закономерностей изменения донорно-акцепторных свойств [34]. В результате, на основании приведённых выше теоретических предпосылок сформирована лишь приблизительная, максимально обобщённая шкала донорно-акцепторной способности рассматриваемых в настоящей работе заместителей. В порядке увеличения акцепторной способности она выглядит следующим образом:



Каждая из этих функциональных групп, при введении её в молекулу азулена, приводит к смещению электронной плотности во всей системе. Результирующее смещение приводит к изменению положения энергетических уровней всей молекулы в целом. Кроме того, изменяется величина и направление дипольного момента молекулы как в основном, так и в возбуждённых состояниях, что, в свою очередь, приводит к изменению интенсивности, формы и положения линий в спектрах поглощения и флуоресценции [33].

2.2 Выбор функционала и базиса

Все вычисления, включая оптимизацию геометрии, расчёт колебательных частот, моделирование спектров поглощения и флуоресценции, проводились в

программе Gaussian-16 [35]. Уровень теории, базис и функционал, подобраны исходя из наилучшего соответствия получаемых расчётных спектров поглощения и флуоресценции азулена с ранее опубликованными экспериментальными данными. Сравнение было проведено по спектрам, соответствующим поглощению между основным и первыми двумя возбуждёнными состояниями, в случае флуоресценции рассматривалась только полоса S_2-S_0 , так как пик излучения с первого возбуждённого уровня в экспериментальном спектре оказывается неразличим. Среди функционалов были рассмотрены часто применяемые для исследования органических молекул B3LYP, APFD, PBE1PBE, M06 (Рис. 13, 14). Интенсивности и коэффициенты поглощения в экспериментальных спектрах даны в относительных единицах, поэтому их бессмысленно воспроизводить расчётом. Основным критерием подбора функционала становится наиболее точное воспроизведение формы полосы и длины волны максимума. Формы смоделированных спектров оказываются идентичны, интенсивности отличаются слабо, изменяется только положение по шкале длин волн. Метод B3LYP даёт наилучшее согласие с экспериментом для линии поглощения S_0-S_1 . Поглощение S_0-S_2 хорошо описывается методом M06, а B3LYP даёт небольшое

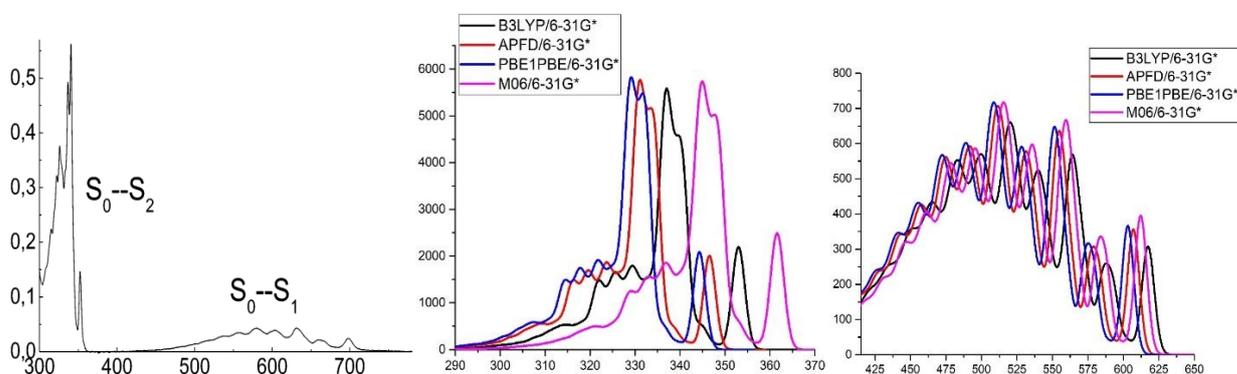


Рисунок 13. Спектр поглощения азулена в 2-метилпентане. Слева экспериментальный спектр из [13], справа смоделированный с использованием разных функционалов спектр перехода с S_1 , в центре – с S_2 . По оси абсцисс отложены длины волн в нм, по оси ординат – нормированные интенсивности поглощения для экспериментального спектра, для расчётных спектров – коэффициент поглощения ($л*моль^{-1}*см^{-1}$)

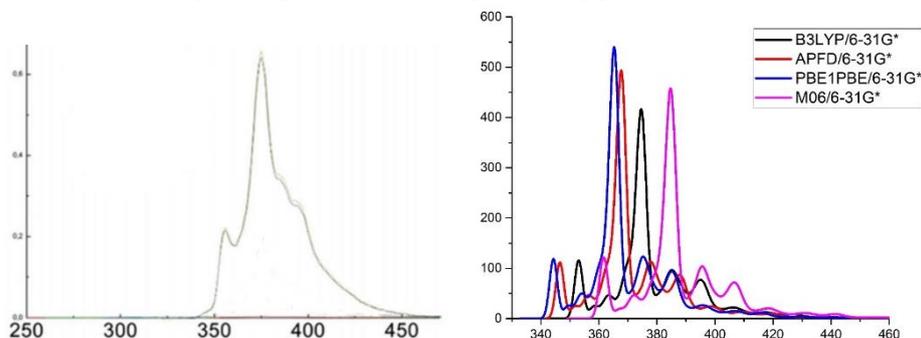


Рисунок 14. Спектр флуоресценции азулена со второго возбуждённого уровня (S_2) в 2-метилпентане. Слева экспериментальный спектр из [13], справа смоделированный с использованием разных функционалов. По оси абсцисс отложены длины волн в нм, по оси ординат – нормированные интенсивности излучения для экспериментального спектра, для расчётного – интенсивность флуоресценции ($мкДжк*моль^{-1}$)

смещение в короткие волны (рис. 13). В спектре флуоресценции экспериментальную длину волны максимума, 375 нм, хорошо воспроизводит расчёт методом B3LYP (рис. 14).

При подборе базисного набора были рассмотрены несколько базисов Попла с функциями гауссова типа [36] различного размера (рис. 15). Общее смещение спектра поглощения, соответствующего переходу S_0-S_1 целиком укладывается в 50 нм, что считается допустимой погрешностью расчёта фотофизических свойств. Лучше всего себя проявляют базисные наборы с дополнительными одной поляризующей (*) и одной диффузной функцией (+). Добавление вторых функций, для атомов водорода, не оказывает существенного влияния на результат. Экспериментальное значение самого длинноволнового пика поглощения S_0-S_1 составляет 700 нм (рис. 13), в случае расчёта самый лучший результат только 625 нм, то есть в любом случае наблюдается расхождение с экспериментом на 80-100 нм. Однако наиболее важным оказывается воспроизведение флуоресценции, так как основная цель работы - изучение излучения молекул. Экспериментальный максимум полосы флуоресценции находится на 375 нм (рис. 14), эта длина волны обозначена на рис. 15 вертикальной красной линией. Можно отметить, что базисные наборы и с диффузной, и с поляризующей функцией одновременно дают завышенное значение длины волны излучения, а добавление дополнительных функций для атома водорода мало влияет на результат, как и в случае поглощения. В свою очередь, базисные наборы с одной из функций дают хорошее согласие с экспериментом. Наилучшим образом экспериментальные спектры воспроизводятся моделированием в базисе 6-31G* и 6-311+G. Спектры поглощения, полученные в этих базисах, практически одинаковы, так что не могут служить

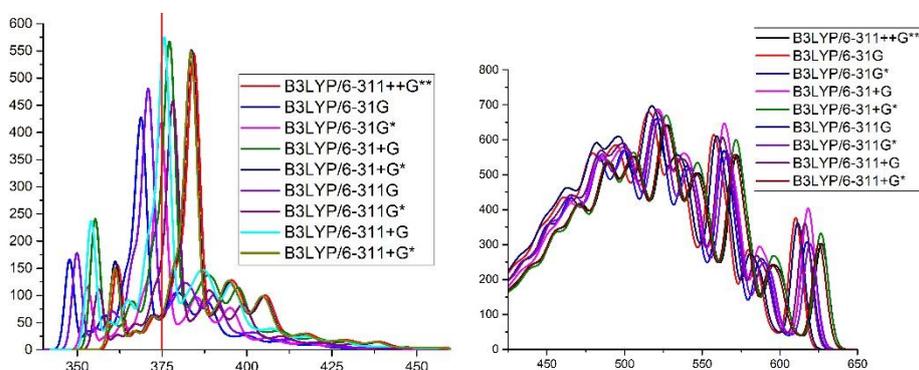


Рисунок 15. Смоделированный с использованием различных базисных наборов спектр флуоресценции azulena со второго возбуждённого уровня (S_2) слева и поглощения на первый возбуждённый уровень (S_1) – справа. По оси абсцисс отложены длины волн в нм, по оси ординат – интенсивность флуоресценции ($\text{мкДж}^*\text{моль}^{-1}$) и коэффициент поглощения ($\text{л}^*\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$) для спектра излучения и поглощения соответственно. Расчёт проводился с учётом 2-метилпентана как растворителя

критерием для окончательного выбора. Стоит учесть, однако, что базис 6-31G* меньше, а значит, требует меньших вычислительных затрат. Таким образом, для исследования всех систем в данной работе выбран уровень теории B3LYP/6-31G*.

2.3 Моделирование спектров с учётом колебательного разрешения

Истинные спектры поглощения и флуоресценции азулена и его производных имеют ярко выраженную колебательную структуру. Моделирование спектров с учётом лишь чисто электронных вкладов даёт лишь одну линию для каждого перехода. Причём, для случая спектра поглощения азулена не воспроизводится и соотношение коэффициентов поглощения, связанных с разными возбуждёнными состояниями (рис. 16). Из этого очевидно, что учёт колебательного вклада при расчёте этих спектров необходим не только, чтобы получить правильную форму полосы, но и чтобы достичь верного порядка интенсивностей линий и их соотношения. В данной работе моделирование спектров поглощения и флуоресценции было основано на теоретических выкладках, приведённых ниже.

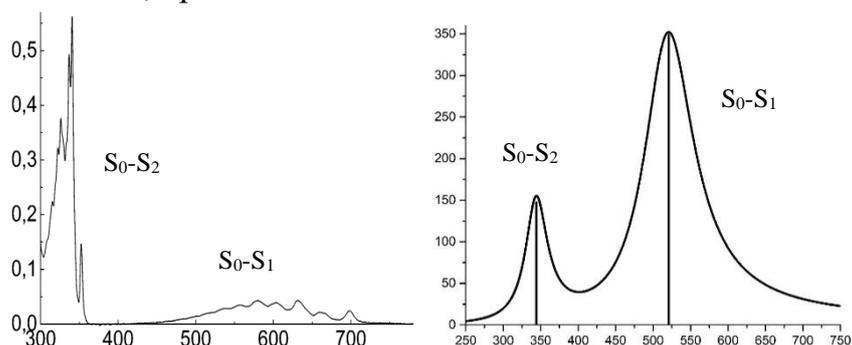


Рисунок 16. Спектры поглощения азулена в 2-метилпентане. Слева экспериментальный спектр из [13], справа - смоделированный с учётом только электронных вкладов. По оси абсцисс отложены длины волн в нм, по оси ординат – нормированные интенсивности поглощения для экспериментального спектра, для расчётных спектров – коэффициент поглощения (л*моль⁻¹*см⁻¹)

Интенсивность линий в спектрах поглощения (2.3.1) или излучения (2.3.2) с теоретической точки зрения подчиняется «золотому правилу» Ферми:

$$\sigma(\omega)_{abs} = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \sum_i \rho'_i \sum_{j''} |\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle|^2 \delta(E'' - E' - \hbar\omega) \quad (2.3.1)$$

$$\sigma(\omega)_{em} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \sum_i \rho'_i \sum_{j''} |\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle|^2 \delta(E'' - E' + \hbar\omega) \quad (2.3.2)$$

Здесь $\sigma(\omega)$ – скорость поглощения (испускания) фотонов на одну молекулу на единицу энергии излучения, ω – частота излучения, ρ' – бoльцмановская заселённость начального состояния, $\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle$ – дипольный момент перехода, Ψ' , Ψ'' – молекулярная волновая функция начального и конечно состояния соответственно, $\delta(E'' - E' \pm \hbar\omega)$ – функция Дирака.

По этому правилу получается, что величина поглощения или испускания (измеряемая как скорость или как интенсивность) пропорциональная квадрату дипольного момента перехода между начальным и конечным состоянием, между которыми происходит рассматриваемый переход. Остальные члены в этом выражении являются константами при конкретных условиях. Соответственно, для того, чтобы найти интенсивность линии в спектре, необходимо вычислить дипольный момент перехода, которому она соответствует.

В приближении Борна-Оппенгеймера, которое подразумевает, что ядра движутся гораздо медленнее электронов, то есть их можно считать неподвижными, оператор дипольного момента перехода можно разделить на две составляющие: ядерную и электронную (2.3.3).

$$\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle = \langle \psi'_{\varepsilon} \psi'_{\text{я}} | \mu_{\varepsilon} | \psi''_{\varepsilon} \psi''_{\text{я}} \rangle + \langle \psi'_{\varepsilon} \psi'_{\text{я}} | \mu_{\text{я}} | \psi''_{\varepsilon} \psi''_{\text{я}} \rangle \quad (2.3.3)$$

где подстрочные индексы ε и я показывают, что молекулярная волновая функция относится к электронным или ядерным состояниям соответственно, а ' и '' определяют их принадлежность к начальному и конечному состоянию соответственно.

Рассмотрим выражение 3 более подробно. Во втором слагаемом оператор действует только на ядерные волновые функции, электронные же остаются неизменными. Причём, это произведение электронных волновых функций на ядерный вклад будет равно нулю, так как эти функции ортогональны друг другу. В первом же слагаемом можно принять, что колебательные, вращательные и трансляционные вклады в ядерную энергию независимы, а также пренебречь последними двумя. В итоге для дипольного момента перехода получим выражение:

$$\langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle \approx \langle \psi'_{\text{к}} \psi'_{\varepsilon} | \mu_{\varepsilon} | \psi''_{\varepsilon} \psi''_{\text{к}} \rangle = \langle \psi'_{\text{к}} | \mu_{if} | \psi''_{\text{к}} \rangle \quad (2.3.4)$$

В этом уравнении $\psi_{\text{к}}$ обозначает колебательные волновые функции, а μ_{if} обозначает электронный оператор дипольного момента перехода между начальным и конечным состоянием, который действует на соответствующие колебательные волновые функции. Аналитический вид этого оператора неизвестен, однако его можно вычислить, разложив в ряд Тейлора и определив наиболее значимые вклады. Для расчёта эмиссии разложение проводится в равновесной геометрии конечного состояния.

$$\mu_{if}(Q'') \approx \mu_{if}(Q''_0) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 Q''_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial^2 \mu_{if}}{\partial Q''_k \partial Q''_l} \right)_0 Q''_k Q''_l + \dots$$

(2.3.5)

В разложении Тейлора получаем ряд производных возрастающего порядка по нормальной координате Q . При этом два штриха, как и раньше, означают, что речь идёт о конечном состоянии. Подстрочный индекс 0 указывает на равновесную геометрию, а k , l и остальные – на конкретную нормальную координату в конечном состоянии. Соответственно, первый член в выражении – это некая константа, которая определяется лишь равновесной геометрией, а точнее значением дипольного момента в нём. При этом дипольный момент в результате перехода предполагается постоянным и неизменяющимся. Его называют членом Франка-Кондона (FC). Для некоторых молекул, дипольный момент которых слабо меняется при переходе в возбуждённое состояние или обратно, то есть если в результате этих процессов не происходит значительного переноса электронной плотности, именно член Франка-Кондона играет решающую роль, тогда как остальными можно пренебречь. Второй член включает в себя первую производную по координате, то есть описывает линейное изменение дипольного момента в результате перехода. Это слагаемое называют членом Герцберга-Теллера (HT). Для описания большинства молекул достаточно учитывать вклад только этих двух членов, тогда как вклады слагаемых более высокого порядка оказываются всё меньше и меньше и учитывают более тонкие изменения дипольного момента. В частности, экспериментальные спектры молекулы азулена хорошо воспроизводятся с учётом первых двух слагаемых (рис. 17).

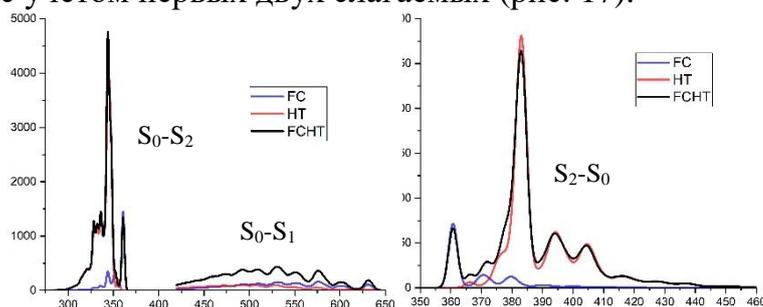


Рисунок 17. Смоделированные спектры поглощения азулена в 2-метилпентане при учёте только члена Франка-Кондона (FC), Герцберга-Теллера (HT) и их комбинации (FC+HT). Слева спектр поглощения, справа – флуоресценции. По оси абсцисс отложены длины волн в нм, по оси ординат – интенсивность флуоресценции ($\text{мкДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для спектра излучения и поглощения соответственно. Рядом с полосами указаны описываемые переходы

Итак, теперь можно записать выражение для оператора дипольного момента перехода и его действие на полную волновую функцию молекулы с учётом всех сделанных ранее приближений:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle &= \mu_{if}(Q''_0) \langle \psi'_k | \psi''_k \rangle + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 \langle \psi'_k | Q''_k | \psi''_k \rangle + \\ & \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \left(\frac{\partial^2 \mu_{if}}{\partial Q''_k \partial Q''_l} \right)_0 \langle \psi'_k | Q''_k Q''_l | \psi''_k \rangle \quad (2.3.6) \end{aligned}$$

В первом слагаемом правой части выражения стоит так называемый интеграл перекрывания Франка-Кондона $\langle \psi'_k | \psi''_k \rangle$. Такие интегралы можно рассчитать в отличие от множителей в остальных слагаемых, которые по своей сути являются действием оператора координаты на колебательные волновые функции. Эти множители можно перевести во Франк-Кондоновские интегралы, применив метод вторичного квантования. В этом случае оператор координаты представляется следующим образом:

$$Q_i = \left(\frac{\hbar}{2\omega_i} \right)^{1/2} [a_i + a_i^\dagger] \quad (2.3.7)$$

Здесь a_i и a_i^\dagger – операторы уничтожения и рождения:

$$a_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{2\hbar}} \left(Q_i + \frac{d}{dQ_i} \right) \quad (2.3.8)$$

$$a_i^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_i}{2\hbar}} \left(Q_i - \frac{d}{dQ_i} \right) \quad (2.3.9)$$

В итоге получим:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \mu | \Psi'' \rangle &= \mu_{if}(Q''_0) \langle v' | v'' \rangle + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \mu_{if}}{\partial Q''_k} \right)_0 \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2\omega''_k} \right)} \left[\sqrt{v''_k} \langle v' | v'' - 1''_k \rangle + \right. \\ & \left. \sqrt{v''_k + 1} \langle v' | v'' + 1''_k \rangle \right] \quad (2.3.10) \end{aligned}$$

В этом выражении мы ограничились только первыми двумя членами разложения, а также для удобства записи провели замену: $|v\rangle = |\psi_k\rangle$. Известное выражение для расчёта интегралов перекрывания выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle v' | v'' \rangle &= \pi^{-N/2} \det[\Gamma' \Gamma'']^{1/4} \det(J)^{1/2} \left(\prod_{i=1}^N 2^{v'_i} 2^{v''_i} (v'_i!) (v''_i!) \right)^{-1/2} \times \\ & \int_{-\infty}^{+\infty} dQ''_1 \dots dQ''_N \left(\prod_{i=1}^N H_{v'_i}(\Gamma_i'^{1/2} Q'_i) H_{v''_i}(\Gamma_i''^{1/2} Q''_i) \right) \times \exp \left[-\frac{1}{2} (Q'^T \Gamma' Q' + \right. \\ & \left. Q''^T \Gamma'' Q'') \right] \quad (2.3.11) \end{aligned}$$

Это выражение включает в себя полиномы Эрмита H_{v_i} , выражение для которых стандартное, диагональные матрицы частот каждого из состояний Γ , а также матрицу Душинского J , о которой будет сказано позднее. В настоящий момент для нахождения дипольного момента перехода, а значит и интенсивности поглощения (испускания), необходимо лишь перевести описание, заданное в уравнении 11, в координаты одного

состояния, так как проводить операции с разными состояниями нельзя. Для выражения одних координат через другие используется преобразование Душинского:

$$Q' = JQ'' + K \quad (2.3.12)$$

Второе слагаемое K в правой части уравнения – это вектор сдвига. Оно определяет вклад, возникающий в результате того, что геометрии начального и конечного состояния изменяются (2.3.13). Множитель J в первом слагаемом – матрица Душинского, о которой говорилось ранее. Эта матрица описывает «смещение» нормальных координат начального и конечного состояния во время перехода, то есть их взаимную зависимость (2.3.14).

$$K = (L')^{-1}M^{1/2}\Delta X \quad (2.3.13) \quad J = (L')^{-1}L'' \quad (2.3.14)$$

В выражениях 12-14 Q' и Q'' – матрицы координат начального и конечного состояний соответственно, L' и L'' – матрицы перехода из масс-взвешенных декартовых координат в нормальные, M – диагональная матрица атомных масс, а ΔX – вектор сдвига декартовых координат ядер при переходе между начальным и конечным состоянием [37]. Таким образом, использование приведённых в этом пункте выражений позволило рассчитать интенсивности колебательных переходов при поглощении и люминесценции, исходя из данных о геометрии основного и возбуждённого состояний и частотам колебаний молекулы в этих состояниях.

2.4 Общая методика расчёта

В работе для всех изучаемых производных были получены оптимизированные структуры основного в рамках теории функционала плотности (DFT) и первых двух возбуждённых состояний с использованием зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT). Для каждой оптимизированной структуры были посчитаны частоты колебаний, положительный знак которых, определял истинность минимума энергии, так как частоты колебаний являются вторыми производными энергии по координате. После оптимизации были вычислены энергии нулевых колебаний (ν_{zero}) каждого из оптимизированных возбуждённых состояний относительно основного. Они подвергались сравнению внутри серий различных производных. Кроме того, были получены разности энергий нулевых колебаний уровней S_1 и S_2 , для которых был проведён подробный анализ. Последнее важно с той точки зрения, что ввиду отсутствия программного обеспечения, способного количественно описать константы излучательных и безызлучательных переходов, в работе была проведена

качественная оценка на основании установленного в литературе критерия: излучение со второго возбуждённого уровня будет наблюдаться в случае, если разница энергий между первым и вторым возбуждёнными состояниями больше 10000 см^{-1} .

Экспериментальные спектры, взятые в литературе, были сняты в 2-метилпентане в качестве растворителя. Эффект неспецифической сольватации молекул был учтён во всех расчётах в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [38].

Электронная структура, смещение электронной плотности в результате поглощения и излучения были качественно установлены путём построения натуральных орбиталей перехода (NTO) [39]. Для построения NTO была использована программа Multiwfn 3.6 [40].

Для всех соединений смоделированы спектры поглощения и флуоресценции, описывающие переходы между основным и первым (S_1) и вторым (S_2) возбуждёнными синглетными уровнями. Расчёт был проведён с использованием вычислительного протокола, описанного в предыдущем пункте, который имплементирован в программный пакет Gaussian 16. При вычислении дипольный момент был ограничен первыми двумя членами – приближение FCST (члены Франка-Кондона и Герцберга-Теллера). Полученные дискретные линии для наглядности спектров были уширены функцией Гаусса с величиной полуширины пиков 135 см^{-1} .

3 Обсуждение результатов

3.1 Изучение влияния заместителей на положение электронных уровней

В работе были оптимизированы структуры основного и первых двух возбуждённых состояний молекулы азулена и её производных. Получены энергии соответствующих электронных уровней. Производные были получены последовательным замещением атома водорода в азулене на один из заместителей, описанный в п. 2.1. Для удобства обозначений была использована симметричная нумерация положений, обозначенная на рис. 18. Кроме того, положения 2, 3, 4 симметричны относительно плоскости отражения молекулы, проходящей перпендикулярно плоскости самой молекулы через положения 1 и 5.

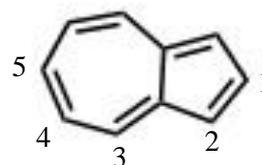


Рисунок 18. Обозначение положений замещения, использованное в настоящей работе

Производные, полученные замещением сразу в двух эквивалентных положениях тоже рассмотрены, им соответствуют обозначения «22», «33» и «44». Дальнейшее описание, обозначения на схемах и графиках будут вестись в этих терминах.

Введение дополнительной группы в молекулу сказывается на положении всех её энергетических уровней. Рассмотренные замещающие группы в первую очередь отличаются своей донорно-акцепторной способностью, так что именно это свойство будет рассмотрено в первую очередь. На рис. 19 и 20 представлены графики зависимости энергии нулевых колебаний уровней первого (S_1) и второго (S_2) возбуждённых уровней относительно энергии основного состояния (см^{-1}) от заместителя, каждая линия описывает отдельное положение замещения. В литературе

встречаются упоминания, что основному смещению подвергается лишь первый возбуждённый уровень, а положение второго меняется незначительно. В целом, это можно заметить на соответствующих графиках: амплитуда изменения энергии первого состояния составляет

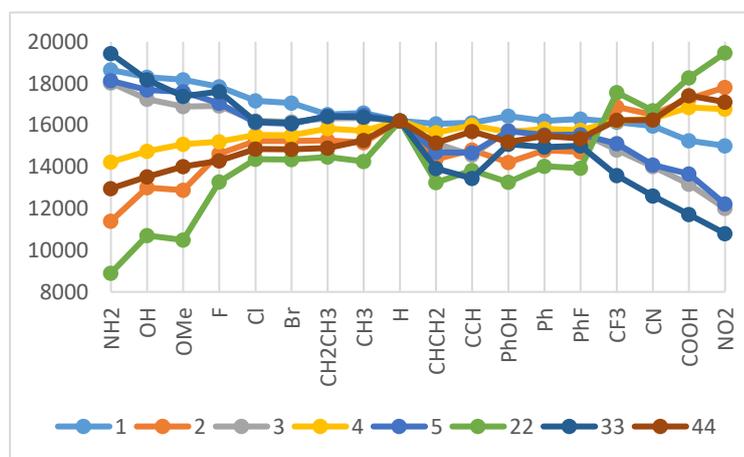


Рисунок 19. График зависимости энергии нулевых колебаний уровня S_1 относительно S_0 (см^{-1}) от заместителя. Заместители расположены в порядке роста их акцепторной способности. Каждая линия соответствует положению замещения

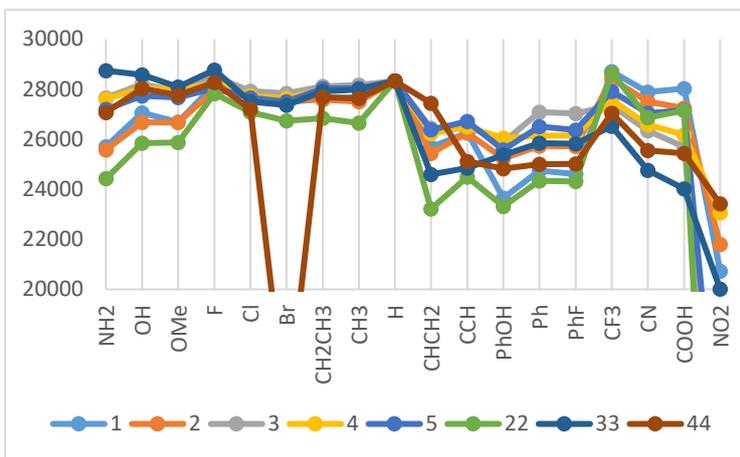


Рисунок 20. График зависимости энергии нулевых колебаний уровня S_2 относительно S_0 (см^{-1}) от заместителя. Заместители расположены в порядке роста их акцепторной способности. Каждая линия соответствует положению замещения

12000 см^{-1} , а второго только 6000 см^{-1} , то есть в два раза меньше. Это можно попытаться объяснить, анализируя расположение орбиталей соответствующих уровней (рис. 21). Электронная плотность первого возбуждённого уровня сконцентрирована на конкретных атомах углерода, к которым происходит

присоединение новых групп, вместо атома водорода, оказывающего слабое действие. К тому же, заместители, способные донировать свои электроны, оказываясь в этих положениях (1,3,5), будут повышать энергию конкретной орбитали и электронного уровня в целом. Противоположный эффект можно наблюдать для акцепторов. И действительно, на рис. 19 наблюдается монотонное убывание графиков, соответствующих замещению в нечётных положениях, при движении от доноров к акцепторам. Верно и обратное: в чётных положениях наблюдается монотонный рост тех же зависимостей. Электронная плотность второго возбуждённого уровня оказывается более делокализованной по всей системе (рис. 21), а на графике зависимости энергии от заместителя (рис. 20) не наблюдается строгой монотонности. Всё же есть два момента, которые стоит отметить. Во-первых, можно видеть, насколько значительно ниже по энергии оказываются точки, соответствующие заместителям, содержащим кратные связи ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, Ph, *para*-фторфенил и *para*-метоксифенил). Очевидно, это связано с возможностью дополнительного сопряжения и, как следствие, большей стабилизацией системы и понижением её энергии. Этот эффект имеет место и для энергии первого возбуждённого уровня, однако, в этом

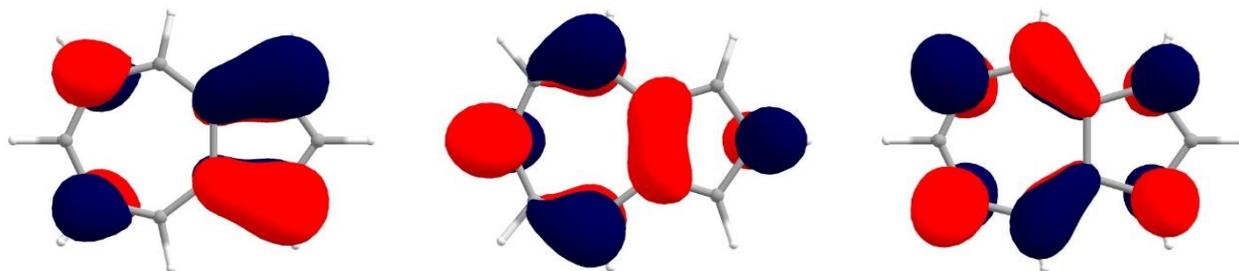


Рисунок 21. Схема расположения электронных орбиталей уровней S_0 (слева), S_1 (в центре) и S_2 (справа). Синий и красный цвет описывают отрицательные и положительные области соответственно

случае он проявляется не для всех положений и с меньшей силой. Во-вторых, энергии уровня S_2 нитропроизводных и молекулы Br44 оказываются сильно заниженными. В некоторых из этих случаев даже наблюдается перестановка уровней при оптимизации возбуждённых состояний в рамках TD-DFT. К сожалению, на данный момент не удалось объяснить, с чем связано такое значительное искажение электронной структуры.

Более интересными, однако, представляются зависимости непосредственно разности между энергиями S_2 и S_1 . Именно величина энергетического разрыва между этими уровнями является одним из критериев возникновения двойной флуоресценции. По литературным данным, энергетическая разница менее 10000 см^{-1} достаточна для возникновения пересечения между уровнями и такого роста вероятности безызлучательной релаксации с S_2 на S_1 , что флуоресценция с S_2 перестаёт быть заметной. В свою очередь, значение энергетической щели больше этого значения допускает наличие двойного излучения. На рис. 22 представлены графики зависимости данной энергетической разницы от заместителя в порядке роста его акцепторной способности. Графики, за исключением некоторых точек, демонстрируют монотонную зависимость: рост при замещении в нечётных (1, 3, 33, 5) и убывание при замещении в чётных (2, 22, 4, 44) положениях. Это, очевидно, следует из принципов смещения первого возбуждённого уровня и относительно малых изменений второго. В свою очередь, такая монотонность подтверждает литературные сведения о том, что акцепторы в чётных и доноры в нечётных положениях приводят к сокращению энергетического разрыва и наоборот.

Сравнение графиков для моно- и дизамещённых в эквивалентных положениях производных приводит к выводу, что восстановление симметричности молекулярной структуры не вносит заметного вклада в энергии уровней, что видно по совпадению формы графиков. Однако дополнительный акцептор или донор в системе расширяет диапазон значений энергетической щели. Например, при замещении в положении 2 разница энергий на двух противоположных концах шкалы составляет примерно 4000 см^{-1} , при замещении типа 22 – уже почти 7000 см^{-1} .

Из монотонности выпадают точки, соответствующие нитро-производным и Br44, для которых уже было отмечено пересечение уровней. Кроме того, почти на всех графиках в разной степени наблюдается понижение энергии для производных с

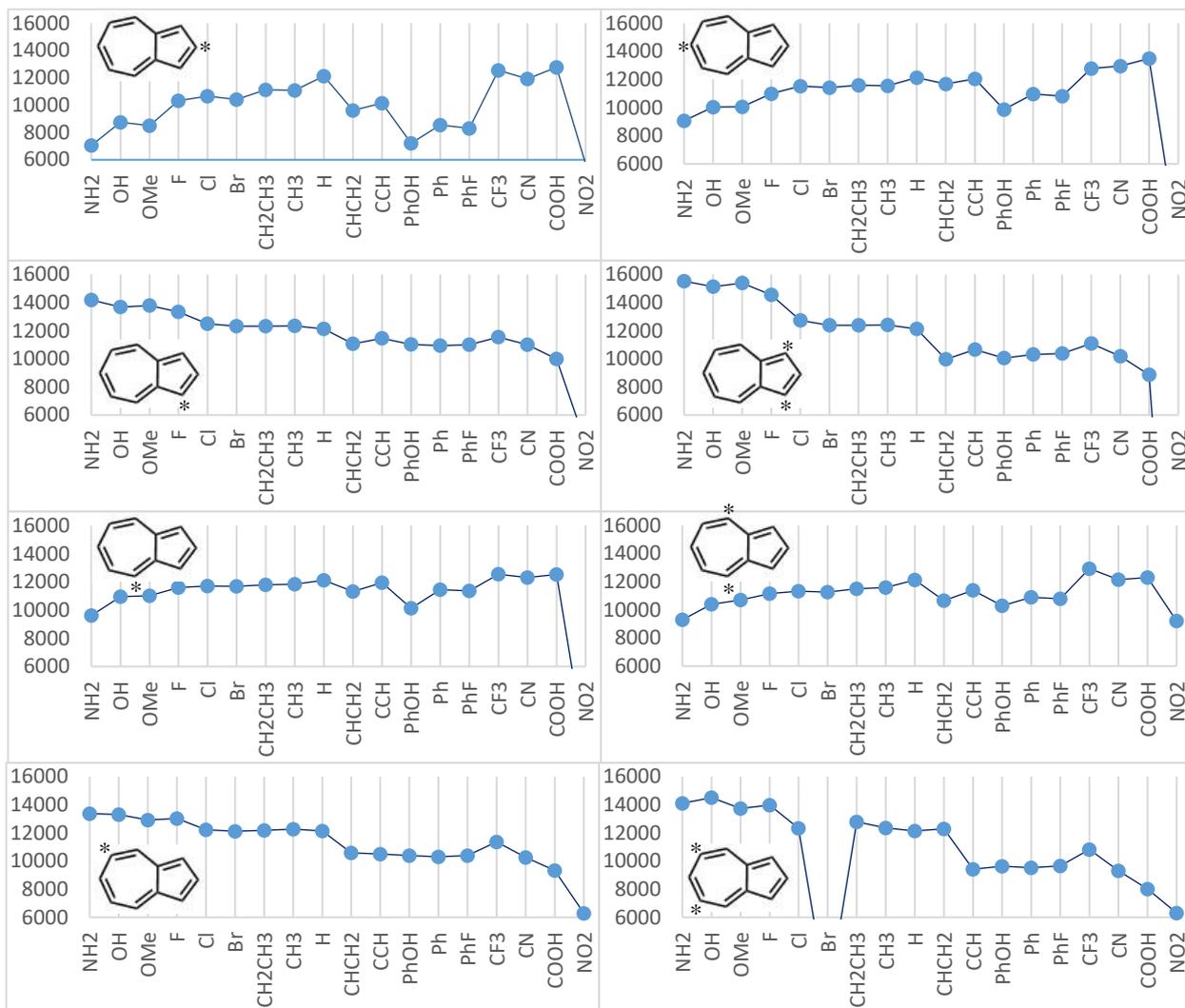


Рисунок 22. Графики зависимости разности энергий нулевых колебаний уровней S_2 и S_1 (cm^{-1}) от заместителя. Заместители расположены в порядке роста их акцепторной способности. Звёздочкой обозначено положение замещения (левый столбец сверху вниз: 1, 2, 3, 4, правый – 5, 22, 33, 44)

группами, которые содержат в структуре кратные связи. С одной стороны, это уже было объяснено с позиции эффекта сопряжения для уровня S_2 . С другой стороны, такие заместители потенциально способны быть не только акцепторами, но и донорами за счёт наличия электронов кратных связей. С точки зрения органической химии, поведение таких замещающих групп во многом зависит от самой молекулы, положения замещения и даже рассматриваемого процесса. В этом и была сложность в создании единой шкалы. К тому же, отклонения действительно наблюдаются разной силы, а при замещении в положение 2 можно наблюдать идеальную зависимость. Таким образом, следует осторожно относиться к заместителям с кратными связями и рассматривать каждый случай отдельно, однако, общие выводы остаются достоверными.

3.2 Смещение электронных уровней внутри конкретных серий

В этом пункте более подробно будет рассмотрена разница в энергиях нулевых колебаний первого и второго возбуждённых состояний от положения введённой

группы для некоторых отдельных серий заместителей. На рис. 23 более наглядно представлены характерные зависимости для серий с донорными и акцепторными заместителями от положения замещения. Заместители с кратными связями здесь специально не были включены, ввиду их специфического поведения. Графики представляют собой характерные зигзагообразные линии, углы которых отклоняются от горизонтальной линии, соответствующей энергии между уровнями в незамещённом азулоне. Наблюдается противоположный ход линий для доноров и акцепторов, что является более наглядной иллюстрацией зависимости описываемой энергетической разницы от положения замещения при введении заместителей различной донорно-акцепторной способности. На графике справа также более ярко видно, насколько сильно выпадают из общего ряда нитро-производные. Сравнение в серии групп одного типа разной силы позволяет сделать вывод, что более сильные заместители вызывают большее изменение энергетической разницы относительно молекулы азулена. Интересно, что смещения в целом не происходят равномерно по всем положениям. Например, замещения типа 1 и 22 для доноров и 22 и 44 для акцепторов приводят к максимальным отклонениям энергии от горизонтальной линии азулена. Для двойных замещений это легко объясняется с позиции увеличения числа введённых групп, а значит и общего роста донорного или акцепторного смещения. Для замещения в положении 1 данный эффект объясняется с точки зрения повышения первого возбуждённого уровня, что было рассмотрено выше. Помимо этого, дифференциация по донорной или акцепторной способности заместителей тоже происходит в разной степени для разных положений. Для обоих типов заместителей можно видеть, как точки над горизонтальной прямой оказываются более близко расположены друг к другу, чем под ней. Получается, что уровни S_1 и S_2 способны сближаться в разной степени, тогда как у их расширения существует некий предел, который достигается уже

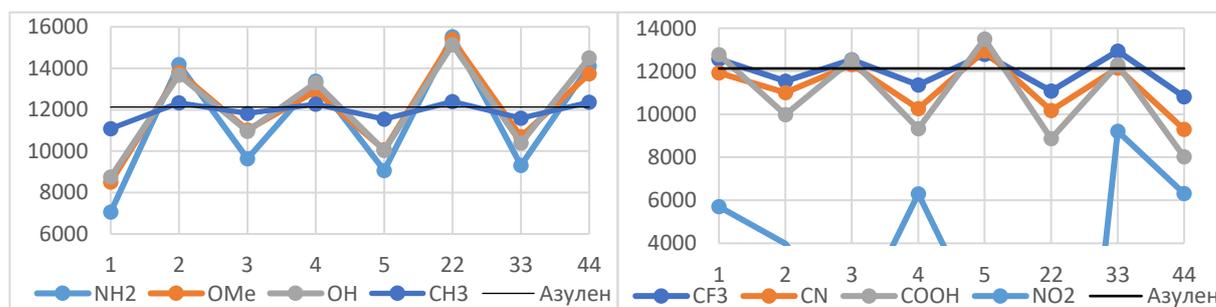


Рисунок 23. Графики зависимости разности энергий нулевых колебаний уровней S_2 и S_1 (см^{-1}) от положения замещения в случае различных донорных (слева) и акцепторных (справа) заместителей. Горизонтальной линией обозначено значение, соответствующее молекуле незамещённого азулена. Заместители в легенде расположены в порядке роста акцепторной способности

в случае не самых сильных заместителей. Это кажется очевидным, если вспомнить, что выше уровня S_2 существует ещё много возбуждённых уровней, а вот сближению уровней ничего не препятствует. Этот факт наталкивает на вывод, что большой разрыв в принципе не достижим и при подборе производных под конкретные задачи следует обращать внимание больше на тип заместителя и его положение, чем на его силу.

Похожие выводы можно сделать и из рассмотрения галогеновой серии (рис. 24). Хлор и бром, судя по графикам для их производных ведут себя как слабые доноры, здесь проявляется их мезомерный эффект. В случае фтора этот эффект оказывается гораздо значительнее. Это связывают с тем, что атом фтора, находясь в периодической системе элементов в одном периоде с атомом углерода, обладает с ним более близкими по энергии электронными орбиталями, в результате чего их перекрывание оказывается максимально выгодным. Так фтор, который сам по себе обладает высокой электроотрицательностью и является сильным акцептором, способен эффективно донировать электроны атомам углерода и выступать донорным заместителем в органических молекулах, например, в азулене. Однако заметное отличие фтора от хлора и брома наблюдается только в чётных положениях, над линией азулена, то есть он только повышает энергетический разрыв, но не понижает его. Такое поведение может быть использовано при проектировании молекул с двойной эмиссией, для получения которой как раз и необходима большая энергетическая разница. Если обратиться к предыдущему пункту, то можно на рис. 19 и 20 видеть, что производные фтора ведут себя монотонно в общем ряду, когда речь идёт об энергии первого возбуждённого уровня и дают завышения в энергиях второго. Как раз отсюда и наблюдается увеличение разницы в энергиях между этими уровнями. В свою очередь,

на рис. 21 можно видеть, что именно в чётных положениях сконцентрирована наибольшая электронная плотность в структуре орбиталей уровня S_2 . Получается, что атом фтора способен эффективно донировать электроны только на этот уровень, но не на S_1 , где максимумы электронной плотности сконцентрированы в нечётных положениях.

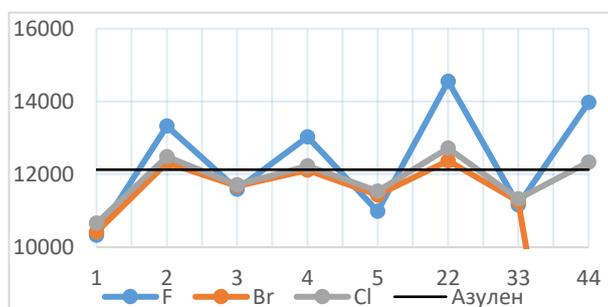


Рисунок 24. Графики зависимости разности энергий нулевых колебаний уровней S_2 и S_1 (см^{-1}) от положения замещения в случае галогеновых заместителей. Горизонтальной линией обозначено значение, соответствующее молекуле незамещённого азулена

Интересные результаты даёт рассмотрение влияния на энергетическую разницу между S_1 и S_2 уровнями простых углеводородных заместителей (рис. 25). Во-первых, сравнивая графики для метила и этила можно видеть, что заметного влияния от длины углеводородной цепи не наблюдается. В целом, это соответствует тому, что донорная способность заместителей не увеличивается значительно с ростом числа атомов углерода в заместителе. Во-вторых, наличие кратных связей искажает описанные ранее зависимости от положения. Наблюдается уже не чёткий зигзагообразный ход относительно линии незамещенного азулена, а некие ломанные зависимости. Важно, что сопряжение так сильно понижает второй возбуждённый уровень, о чём было сказано выше, что все эти зависимости целиком оказываются ниже линии азулена. Как результат, такие заместители настолько сокращают энергетическую щель, что азуленовые производные с ними становятся обычными

излучателями по правилу Каша, потому что энергия возбуждения со второго уровня в большей степени расходуется посредством безызлучательной релаксации. Из хода зигзагообразных линий, если не обращать внимание на общее их смещение вниз по оси энергий, заместители с кратными связями ведут себя как акцепторы. Это и

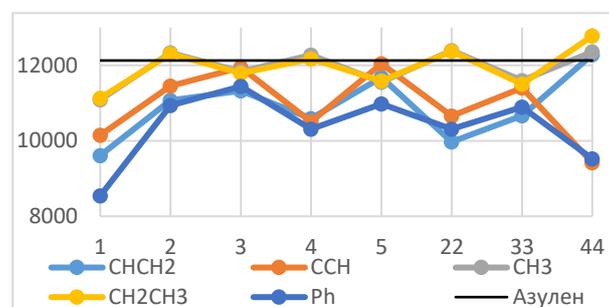


Рисунок 25. Графики зависимости разности энергий нулевых колебаний уровней S_2 и S_1 (см^{-1}) от положения замещения в случае углеводородных заместителей разного рода. Горизонтальной линией обозначено значение, соответствующее молекуле азулена

предполагалось при построении шкалы донорно-акцепторной силы заместителей. Исключение составляют положения 1 для $-\text{CHCH}_2$, $-\text{CCH}$, $-\text{Ph}$ и 44 - для $-\text{CHCH}_2$. Причём, наиболее сильным акцептором оказывается ацетиленовый заместитель, а донором – фенил, что, вероятно, связано с наибольшей электроотрицательностью атомов углерода в них. В литературе имеются сведения, что так как фенильная группа может проявлять себя и как донор, и как акцептор, иногда введение дополнительной группы в бензольное кольцо позволяет закрепить направление смещения электронной плотности последней. Это можно объяснить с позиции индуктивного и мезомерного эффектов. Если в *para*-положении к положению замещения в бензольном кольце присутствует группа со значительным мезомерным эффектом, электронная плотность с этой группы распространяется по π -системе кольца, а затем воздействует на молекулу, в которой проводилось замещение. При этом индуктивный эффект не

способен передаваться через больше, чем три связи и действовать не будет. Так, действие, например, метокси-заместителя (-OH) окажется даже сильнее, когда он соединён с молекулой через бензольное кольцо и его действие не ослаблено противоположно направленным индуктивным эффектом. На рис. 26 действительно можно наблюдать закономерность изменения энергии в производных с *para*-метоксифенилом как в азуленах с донорным заместителем, однако совсем слабым. В свою очередь введение фтора в *para*-положение кольца приводит к совершенно незначительным изменениям и зависимость энергетической разницы между возбуждёнными уровнями, соответствующая этому заместителю, совпадает с таковой для незамещённого фенильного заместителя. Стоит отметить, что все зависимости, описывающие действие заместителей с кратными связями, расположены очень плотно. Имеется в виду, что разница между минимальной и максимальной энергией составляет меньше 2000 см^{-1} (кроме замещений типа 1).

Таким образом, она укладывается между значением азулена и величиной 10000 см^{-1} , которая определена как критерий возникновения двойной флуоресценции.

Получается, что такие заместители можно использовать как мостики между молекулой азулена и какими-либо другими системами,

не разрушая двойного излучения, особенно при грамотном выборе дополнительной «внешней» группы в фенильном кольце.

3.3 Влияние донора и акцептора на форму и положение линий в спектре

Оценка влияния донорно-акцепторной способности заместителя на спектры поглощения проведена на примере двух серий производных: с акцепторным циано-заместителем (рис. 27) и с донорным метокси-заместителем (рис. 28). Оба эти заместителя демонстрируют характерные зигзагообразные зависимости энергии энергетического разрыва между возбуждёнными уровнями от положения замещения, не проявляют каких-либо выпадов из закономерностей, обладают сильными и однозначно выраженными донорно-акцепторными свойствами. Таким образом, эти заместители оказываются отличными представителями своего ряда.

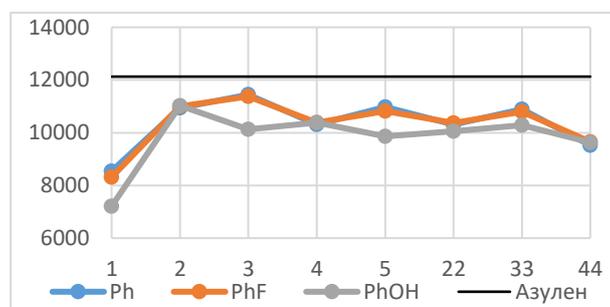


Рисунок 26. Графики зависимости разности энергий нулевых колебаний уровней S_2 и S_1 (см^{-1}) от положения замещения в случае фенильного заместителя с различными группами в *para*-положении. Горизонтальной линией обозначено значение, соответствующее молекуле азулена

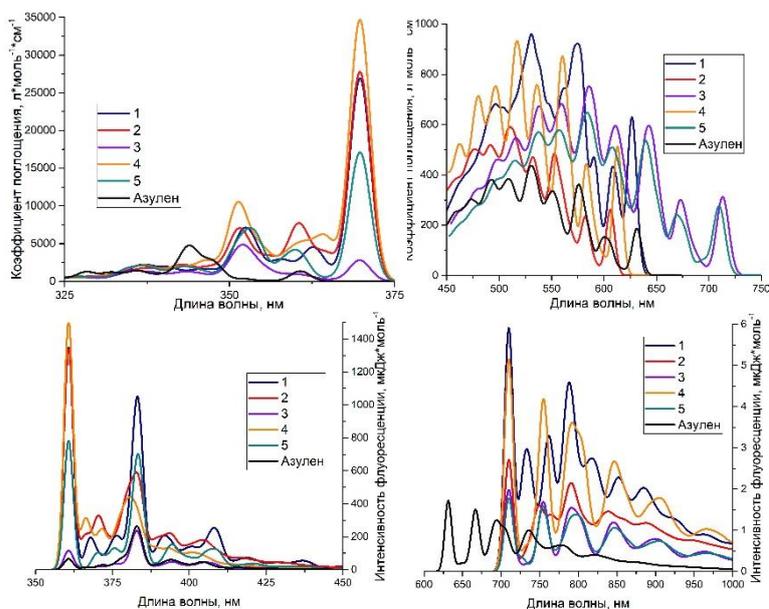


Рисунок 27. Моделированные спектры поглощения (сверху) и флуоресценции (снизу), соответствующие переходам между основным и первым (справа) и вторым (слева) возбуждёнными состояниями для производных с акцепторным –CN заместителем. Положения замещения обозначены в легенде графиков

Для сравнения на всех графиках изображён спектр незамещённого azulena. Графики, соответствующие переходу между основным и первым возбуждённым состоянием, расположены в столбиках справа на рис. 27 и на рис. 28, так как эти переходы находятся в более длинноволновой области. Все спектры флуоресценции, описывающие переход S_1-S_0 , смещаются почти на 100 нм относительно спектра azulena в более длинные волны при введении акцептора и в более короткие волны при введении донора. Характерно, что сдвиг линий происходит независимо от положения замещения, спектры всех производных внутри серии оказываются в одном диапазоне. Смещения наблюдаются и для спектров поглощения, однако здесь уже наблюдается зависимость от положения замещения: акцептор в чётных положениях приводит к гипсохромному сдвигу, то есть в более короткие волны, в нечётных – к батохромному. Обратный эффект наблюдается при добавлении в систему донорной группы. В результате спектральный диапазон поглощения производных оказывается широким. Среди всех спектров, описывающих переход между основным и вторым возбуждённым состоянием, только спектры поглощения производных с

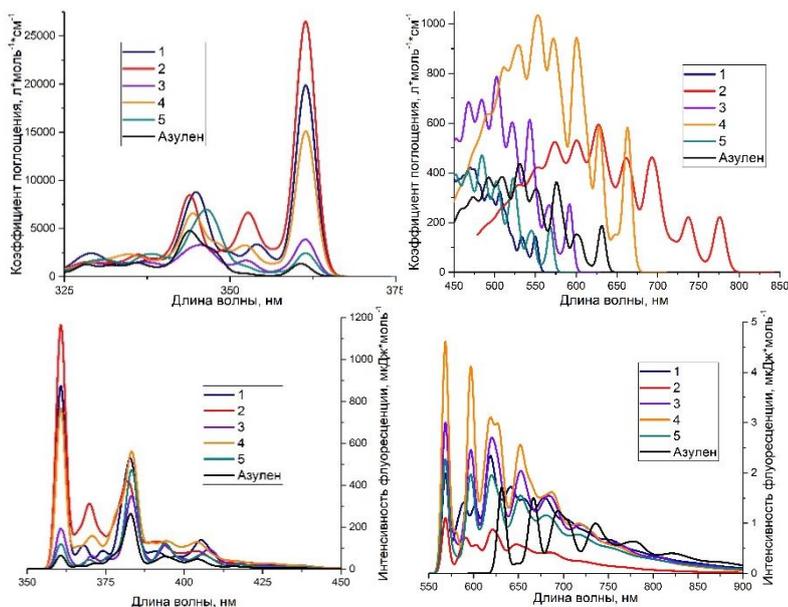


Рисунок 28. Моделированные спектры поглощения (сверху) и флуоресценции (снизу), соответствующие переходам между основным и первым (справа) и вторым (слева) возбуждёнными состояниями для производных с донорным –OCH₃ заместителем. Положения замещения обозначены в легенде графиков

циано-заместителем сдвигаются в более красную область, причём снова независимо от положения. Все остальные спектры оказываются в том же диапазоне, что и спектр азулена, изменяются лишь их интенсивности и формы, о чём будет сказано далее.

Вопрос о движении спектров по шкале длин волн оказывается интересным. Ранее, на рис. 19 и рис. 20 было показано, как зависит энергия уровней S_1 и S_2 в том числе и от положения замещения. Согласно установленным закономерностям, должна наблюдаться периодичность в смещении - зависимость, которая в спектрах оказывается характерна только для поглощения на первый уровень. Разница в энергиях описывает лишь энергию чисто электронного перехода. Этот переход является самым длинноволновым в спектрах флуоресценции и самым коротковолновым в спектрах поглощения, так что он всё равно должен отражаться в положении спектров. Отсутствие значительного смещения спектров, описывающих процессы со вторым возбуждённым состоянием, можно объяснить тем, что энергии электронных уровней этого состояния гораздо меньше зависят как от свойств заместителя, так и положения замещения, чем энергии уровней первого возбуждённого состояния. Однако остаётся вопросом, почему в случае флуоресценции с первого возбуждённого уровня происходит общее смещение всех спектров, без дифференцировки по положению замещения.

Формы линий в спектрах, отвечающих процессам с первым возбуждённым состоянием почти полностью повторяют форму линии азулена для обеих серий, меняется лишь их интенсивность, причём без какой-либо закономерности. В отличие от этого, в случае поглощения и флуоресценции, затрагивающих второй возбуждённый уровень S_2 , значительно возрастает относительная интенсивность линии, соответствующей переходу между уровнями нулевых колебаний (чисто электронными). Максимум полосы в этом случае уже соответствует не части колебательной структуры, как у азулена, а крайнему пику. Это приводит к изменению длины волны излучения (цвета флуоресценции) не только за счёт смещения всей полосы, но и за счёт перераспределения интенсивностей внутри неё. Однако, хотя максимум и приходится на электронную часть перехода, вклад колебательный структуры оказывается значительным, что сохраняет необходимость его учёта при моделировании спектров. Такой же, как в спектре азулена, интенсивный пик в колебательной структуре при флуоресценции со второго возбуждённого уровня

сохраняется при введении заместителей в положения 3 и 5. Согласно расчётам, этот пик соответствует валентным колебаниям углеродного скелета и деформационным колебаниям атомов водорода. Из схемы колебаний, полученной для молекулы азулена (рис. 29), в положении 5 наблюдается незначительное колебание углерода и валентное колебание атома водорода вдоль оси симметрии молекулы. Это колебание должно слабо искажаться при введении заместителя в это положение и почти не влиять на остальную систему. Так что кажется понятным, что в этом случае не наблюдается заметного искажения формы спектра. Что касается положения 3, то это симметричные относительно плоскости отражения молекулы интенсивные колебания, поэтому остаётся вопросом, почему замещение в этом положении не влияет на форму спектра.

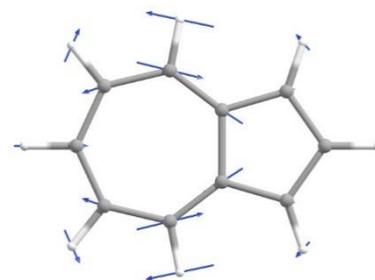


Рисунок 29. Схема колебаний молекулы азулена, соответствующих наиболее интенсивному пику в спектре флуоресценции S_2-S_0

3.4 Влияние искажения симметрии

Сама молекула азулена имеет группу симметрии C_{2v} , так как имеет ось вращения второго порядка и две перпендикулярных друг другу плоскости отражения, включающих её. Введение двух заместителей в симметричные положения не изменит группу симметрии, если заместитель состоит из одного атома ($-Cl$) или оказывается линейным и лежит в плоскости молекулы ($-C\equiv CH$). Заместитель, не лежащий в плоскости молекулы, понижает группу симметрии. Например, в случае этила ($-CH_2CH_3$) до группы C_s , так как остаётся плоскость отражения, перпендикулярная плоскости молекулы. Примеры молекул приведены на рис. 30. Исследование формы спектров проводилось для процессов с участием второго возбуждённого состояния, так как ранее было показано, что именно в этих спектрах происходит значительное изменение структуры полос – относительных интенсивностей линий внутри них. Анализ графиков (рис. 31) удобнее проводить по положениям замещения, то есть по

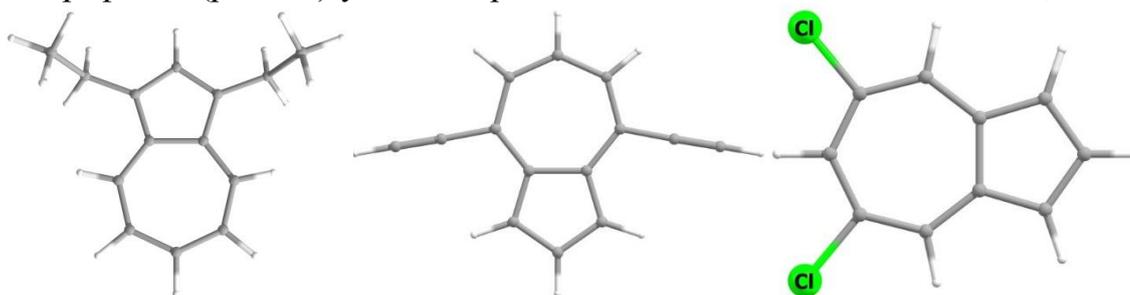


Рисунок 30. Схема замещённых азуленов с этилом в положении 22 (слева), этильной группой в 33 (в центре) и хлором в 44 (справа). Серым обозначены атомы углерода, белым – атомы водорода

столбцам. Введение любого из трёх заместителей в положение 2 приводит к росту интенсивности 0-0 перехода, то есть между уровнями нулевых колебаний каждого из состояний. Добавление второго заместителя в симметричное положение увеличивает этот эффект. Степень роста для этих двух случаев оказывается разной, но не наблюдается закономерности, которую можно объяснить с позиции симметричности структур. В случае замещения в положение 3 и 33 наблюдается более интересная картина. Спектры для производных с хлором и с группой $-CH_2CH_3$ почти идентичны между собой, а также повторяют и спектр азулена, за исключением роста интенсивности. Только введение молекулы этинила в положение 3 приводит к росту относительной интенсивности 0-0 перехода. Добавление второго заместителя в симметричное положение в этом случае приводит к восстановлению формы полосы.

Таким образом, формы спектров, несомненно, меняются при добавлении одного, а затем и двух заместителей, этот эффект нельзя связать с типом заместителя или симметричностью структуры. Скорее это можно объяснить с позиции положений замещения, однако общей закономерности, работающей для всех производных, вывести не удаётся.

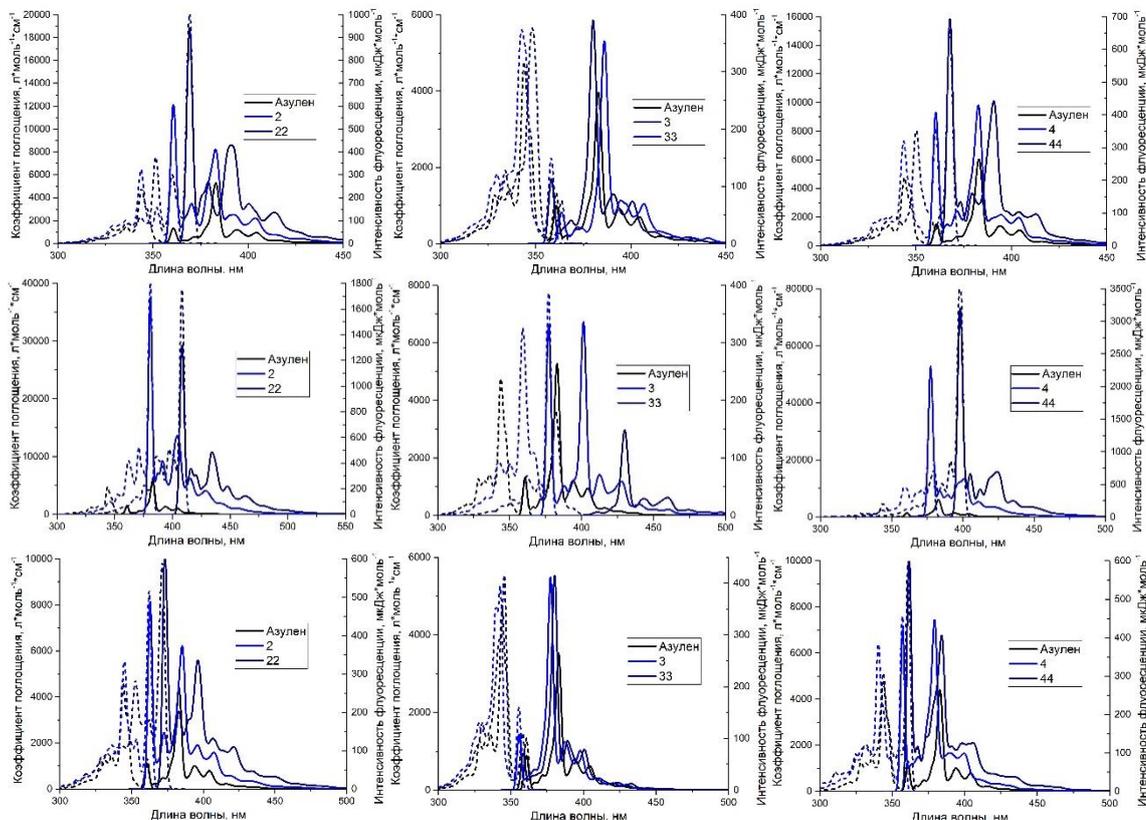


Рисунок 31. Спектры поглощения (пунктиром) и флуоресценции (сплошная линия) производных с хлором (сверху), этинильной группой (второй ряд) и этилом (внизу), соответствующие переходам между основным и вторым возбуждённым уровнем. Положения замещения указаны в легенде графиков

3.5 Зависимость интенсивности флуоресценции от замещения

Пожалуй, наиболее важным пунктом при описании фотофизических свойств молекул является установление интенсивности излучения и её зависимости от различных факторов. В работе для всех рассматриваемых производных были найдены силы осциллятора электронных переходов при поглощении и флуоресценции, а также значения коэффициента поглощения и интенсивности излучения максимумов в смоделированных колебательных спектрах. Так как объём полученной информации слишком велик, ниже приведены лишь несколько наибольших и наименьших значений для излучения с первого (табл. 1) и второго (табл. 2) возбуждённых уровней.

Таблица 1. Минимальные и максимальные значения среди всех рассмотренных производных сил осциллятора чисто электронных переходов и интенсивности максимальных пиков в спектрах флуоресценции с первого возбуждённого уровня (переход S_1-S_0)

Молекула	Сила осциллятора	Молекула	Интенсивность, мкДж/моль
Азулен	0.0039	Азулен	1.72
Минимальные значения			
CHCH2_22	0.0003	NH2_22	0.1
PhOH_22	0.0009	OH_22	0.36
CCH_22	0.001	OMe_22	0.48
NH2_22	0.0012	CF3_33	0.84
NO2_33	0.0012	CCH_22	0.85
Ph_22	0.0012	CN_33	0.97
PhF_22	0.0012	OH_2	1.06
CHCH2_2	0.0017	CH3_22	1.1
OMe_33	0.0017	OMe_2	1.11
NH2_5	0.0018	Br_22	1.22
OH_22	0.0018	F_22	1.27
CN_33	0.0019	Cl_22	1.46
OH_5	0.0019	CHCH2_5	1.51
Максимальные значения			

Молекула	Сила осциллятора	Молекула	Интенсивность, мкДж/моль
PhOH_44	0.0165	PhOH_44	14.29
PhF_44	0.0134	CCH_44	12.58
CHCH2_44	0.0133	Ph_44	12.09
Ph_44	0.0132	PhF_44	11.82
NH2_44	0.0116	CHCH2_44	11.66
CCH_44	0.0116	NO2_1	8.93
CHCH2_4	0.011	PhOH_4	8.15
PhOH_33	0.0109	NO2_4	7.97
OMe_44	0.0105	CCH_4	7.31
PhOH_4	0.0098	Ph_4	7.11
PhF_33	0.0093	CHCH2_4	7.11
Ph_33	0.0091	NO2_44	7.03
NH2_4	0.0087	PhF_4	6.99

Таблица 2. Минимальные и максимальные значения среди всех рассмотренных производных сил осциллятора чисто электронных переходов и интенсивности максимальных пиков в спектрах флуоресценции со второго возбуждённого уровня (переход S_2-S_0)

Молекула	Сила осциллятора	Молекула	Интенсивность, мкДж/моль
Азулен	0.007	Азулен	264.03
Минимальные значения			
Cl_22	0	CN_33	122.03
Ph_1	0	CCH_33	149.91
Br_22	0.0001	CHCH2_3	185.98
PhF_1	0.0001	CF3_33	193.42
Ph_33	0.0001	NH2_3	203.73
CHCH2_5	0.0002	CN_3	237.98
CHCH2_33	0.0002	CF3_3	271.64
F_5	0.0004	OH_3	328.56

Молекула	Сила осциллятора	Молекула	Интенсивность, мкДж/моль
CH ₂ CH ₃ _44	0.0004	CCH_3	335.51
CH ₃ _22	0.0006	OMe_3	348.13
PhOH_1	0.0007	Br_33	350.98
CHCH ₂ _3	0.001	Cl_33	354.03
CHCH ₂ _22	0.0016	F_2	359.63
Максимальные значения			
NO ₂ _4	0.5602	PhOH_5	4318.43
CHCH ₂ _4	0.5193	PhOH_1	3726.16
CN_1	0.4884	CHCH ₂ _1	3249.08
PhF_33	0.4069	CCH_44	3201.35
NO ₂ _1	0.3864	CCH_1	2859.48
PhOH_33	0.3817	PhF_5	2563.68
CCH_44	0.3782	COOH_44	2508.02
NH ₂ _4	0.3754	NO ₂ _44	2398.56
PhF_3	0.3713	Ph_5	2383.99
PhOH_3	0.3567	CHCH ₂ _44	2322.15
OH_4	0.3409	CN_44	2278.19
PhF_4	0.3402	CCH_4	2275.88
CCH_4	0.3298	PhF_1	2267.34

Рассмотрение таблиц приводит к нескольким важным выводам. Во-первых, сравнение между собой молекул, вошедших в список при сортировке по силе осциллятора и по интенсивности, позволяет заметить, что часть производных в этих списках совпадает, а часть - нет. В действительности, совпадение означает, что наиболее интенсивный пик в спектре, интенсивность которого указана в таблице, соответствует чисто электронному переходу, то есть его интенсивность пропорциональна силе осциллятора. В иных случаях, для производных, которые демонстрируют высокую интенсивность в спектрах флуоресценции, но не проявляют себя в координатах сил осциллятора, максимум спектра приходится на колебательную структуру спектра. Этот факт лишь ещё одно подтверждение результатов, приведённых выше.

Во-вторых, излучение со второго уровня, рассчитанное здесь теоретически, на 2-3 порядка интенсивнее, чем с первого. Здесь стоит отметить, что указанные интенсивности описывают гипотетические системы, в которых отсутствует вклад безызлучательной релаксации. В реальных же системах, согласно литературным источникам, большая доля энергии со второго уровня будет расходоваться именно этим путём, в результате чего флуоресценция с обоих уровней должна выравниваться. Однако всё равно следует выбирать производные с максимальными значениями спектральных интенсивностей.

Наконец, в-третьих, предполагалось, что из таких таблиц как раз можно будет определить, какого рода заместители приводят к росту интенсивности излучения. Для поиска молекул, излучающих с двух уровней сразу, очевидно, необходимо найти способы повышения интенсивности излучения и с первого, и со второго возбуждённого уровня. Однако данные таблиц свидетельствуют о том, что решающее влияние оказывает не столько характер заместителя, сколько положение, в которое он вводится. Особенно ярко это прослеживается во второй части таблицы 1: максимальные значения интенсивности излучения с первого уровня наблюдаются при замещении типа 4 и 44. Причём, если интенсивности спектров значительно больше всего увеличиваются за счёт заместителей с кратными связями и акцепторов, то по силам осциллятора видно, что и доноры оказывают тот же эффект. Интересно, что те же группы в тех же положениях приводят и к росту флуоресценции со второго возбуждённого уровня. К снижению интенсивности флуоресценции с первого уровня приводят доноры при замещении типа 22 и акцепторы в 33. Чёткая картина наблюдается в столбце минимальных интенсивностей излучения со второго возбуждённого уровня: заместители любого рода при замещении типа 3 и 33 приводят к их снижению.

Таким образом, основной вывод, который можно сделать: группы любого рода в положениях 4 и 44 повышают интенсивность излучения с обоих уровней, а в 3 и 33 – понижают.

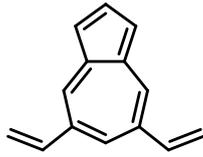
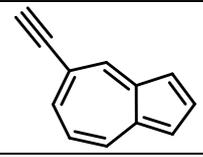
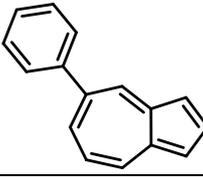
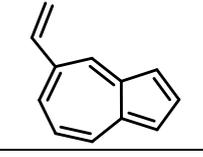
3.6 Условия достижения двойной флуоресценции

Одной из основных задач работы было найти производные азулена, потенциально способные излучать одновременно с двух уровней. Было выведено несколько условий. Очевидно, флуоресценция выбранных производных, должна быть

интенсивной, особенно это важно для перехода с первого возбуждённого уровня S_1 . Соответствующие молекулы собраны во второй части таблицы 1. Кроме того, доля безызлучательной релаксации с первого уровня должна быть минимально возможной. Повышение разницы между уровнями S_1 и S_0 приводит к уменьшению возможности пересечения этих уровней, то есть росту вероятности излучательного процесса. За критерий возникновения флуоресценции со второго возбуждённого уровня принята величина энергетического разрыва между S_1 и S_2 больше 10000 см^{-1} . Это значение взято из экспериментальных данных, собранных в литературе.

По этим критериям максимальными интенсивностями флуоресценции обладают производные, замещённые в положениях 4 и 44. Графики зависимости энергии уровня S_1 относительно S_0 (рис. 19) и уровня S_2 относительно S_1 (рис. 22) для соответствующих типов замещения обладают противоположной монотонностью. Следовательно, стоит выбирать производные из середины ряда, где оба значения энергии достаточно велики. К подходящим замещающим группам можно отнести фенил, этинил ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), винил, метил и этил. В таблице 3 приведены несколько перспективных кандидатов и значения для них величин, выбранных в качестве критериев.

Таблица 3. Производные азулена, потенциально обладающие двойной флуоресценцией

Молекула	Структура	Интенсивность излучения с S_1 , мкДж/моль	$\Delta E(S_1-S_0)$, см^{-1}	$\Delta E(S_2-S_1)$, см^{-1}
CHCH2_44		11.66	15149	12284
CCH_4		7.31	15691	10503
Ph_4		7.11	15480	10312
CHCH2_4		7.11	15149	10587

Выводы

В работе было рассмотрено 136 производных азулена: серии, состоящие из 8 типов замещения, для каждого из 17 заместителей. Замещающие группы отличались друг от друга количеством и типом атомов, симметричностью и структурой, наличием кратных связей, донорно-акцепторной способностью. На основании анализа серий производных выявлено, что присоединение электрон-донорных заместителей в чётные положения повышает энергетический разрыв между S_1 и S_2 , а акцепторные заместители приводят к противоположному эффекту. Это подтверждает ранее установленные экспериментальные закономерности. Со стороны описания процесса, этот вывод приводит к убеждению, что излучение со второго возбуждённого уровня стимулируется добавлением доноров в чётные положения и акцепторов в нечётные. Кроме того, было показано, какое влияние дополнительные группы в системе оказывают на форму и интенсивности линий в спектрах поглощения и флуоресценции. Интересно, что эти параметры подвержены изменению не столько в зависимости от природы заместителя, сколько от положения замещения. Так, наиболее интенсивными флуорофорами оказываются производные азулена с группами, введёнными в положение 4. Как отдельную группу стоит выделить производные азулена, включающие заместители с кратными связями. В сериях этих молекул не наблюдаются закономерные зигзагообразные зависимости энергетической разницы между возбуждёнными уровнями от положения замещения. Вместо этого, значения энергии и первого, и второго возбуждённого уровня, и разницы между ними оказываются малы за счёт, вероятно, возникающего дополнительного сопряжения. Однако их энергетический разрыв как раз укладывается в диапазон $10000-12000\text{ см}^{-1}$, достаточный для обеспечения флуоресценции одновременно с двух уровней. Именно представители этих серий оказались наиболее перспективными на основании тех условий, которые были выбраны решающими для обеспечения двойного излучения. А именно: высокая интенсивность флуоресценции как с первого, так и со второго возбуждённого уровня; большие разницы в энергиях S_0 и S_1 , а также S_1 и S_2 , уменьшающие долю безызлучательных переходов между соответствующими уровнями из-за их пересечения. Соответственно, в иных условиях будет реализовываться излучение только с одного уровня: при большой энергии S_1 и малой разнице между S_1 и S_2 с первого уровня и со второго в противоположном случае. Кроме того, было показано,

что для азуленовых производных полоса флуоресценции S_1-S_0 наблюдается почти в ИК-области, а S_2-S_0 в области спектра, близкой к УФ, причём конкретная длина волны максимума излучения зависит от типа заместителя и его положения. Как результат, излучение покрывает весь спектр видимого света.

Данная работа является лишь началом изучения азуленовых систем, в ней лишь подтверждена принципиальная возможность регулирования природы и характеристик излучения. В дальнейшем будет проведено более подробное описание фотофизических свойств: учесть константы безызлучательных и излучательных переходов, с учётом их соотношения получить более реальные интенсивности излучения молекул. Кроме того, будет расширен спектр объектов исследования.

Список цитированной литературы

1. Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss Faraday Soc* **1950**, *9*, 14. <https://doi.org/10.1039/df9500900014>.
2. Malpicci, D.; Lucenti, E.; Giannini, C.; Forni, A.; Botta, C.; Cariati, E. Prompt and Long-Lived Anti-Kasha Emission from Organic Dyes. *Molecules* **2021**, *26* (22), 6999. <https://doi.org/10.3390/molecules26226999>.
3. Wang, H.; Wang, J.; Zhang, T.; Xie, Z.; Zhang, X.; Sun, H.; Xiao, Y.; Yu, T.; Huang, W. Breaching Kasha's Rule for Dual Emission: Mechanisms, Materials and Applications. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (32), 10154–10172. <https://doi.org/10.1039/D1TC01970H>.
4. Beer, M.; Longuet-Higgins, H. C. Anomalous Light Emission of Azulene. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23* (8), 1390–1391. <https://doi.org/10.1063/1.1742314>.
5. Veys, K.; Escudero, D. Computational Protocol To Predict Anti-Kasha Emissions: The Case of Azulene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124* (36), 7228–7237. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05205>.
6. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
7. Li, A.; Liu, H.; Song, C.; Geng, Y.; Xu, S.; Zhang, H.; Zhang, H.; Cui, H.; Xu, W. Flexible Control of Excited State Transition under Pressure/Temperature: Distinct Stimuli-Responsive Behaviours of Two ESIPT Polymorphs. *Materials Chemistry Frontiers* **2019**, *3* (10), 2128–2136. <https://doi.org/10.1039/C9QM00395A>.
8. Neelakandan, P. P.; Ramaiah, D. DNA-Assisted Long-Lived Excimer Formation in a Cyclophane. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (44), 8407–8411. <https://doi.org/10.1002/anie.200803162>.
9. Brancato, G.; Signore, G.; Neyroz, P.; Polli, D.; Cerullo, G.; Abbandonato, G.; Nucara, L.; Barone, V.; Beltram, F.; Bizzarri, R. Dual Fluorescence through Kasha's Rule Breaking: An Unconventional Photomechanism for Intracellular Probe Design. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (20), 6144–6154. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b01119>.
10. Itoh, T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (8), 4541–4568. <https://doi.org/10.1021/cr200166m>.

11. Xin, H.; Hou, B.; Gao, X. Azulene-Based π -Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications. *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54* (7), 1737–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>.
12. Prlj, A.; Begušić, T.; Zhang, Z. T.; Fish, G. C.; Wehrle, M.; Zimmermann, T.; Choi, S.; Roulet, J.; Moser, J.-E.; Vaníček, J. Semiclassical Approach to Photophysics Beyond Kasha's Rule and Vibronic Spectroscopy Beyond the Condon Approximation. The Case of Azulene. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16* (4), 2617–2626. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00079>.
13. del Valle, J. C.; Catalán, J. Kasha's Rule: A Reappraisal. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21* (19), 10061–10069. <https://doi.org/10.1039/C9CP00739C>.
14. Jhun, B. H.; Jeong, D. Y.; Nah, S.; Park, S. Y.; You, Y. Novel Anti-Kasha Fluorophores Exhibiting Dual Emission with Thermally Activated Delayed Fluorescence through Detouring Triplet Manifolds. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, *9* (22), 7083–7093. <https://doi.org/10.1039/D1TC00660F>.
15. Griesser, H. J.; Wild, U. P. The Energy Gap Dependence of the Radiationless Transition Rates in Azulene and Its Derivatives. *Chemical Physics* **1980**, *52* (1–2), 117–131. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85190-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85190-1).
16. Murata, S.; Iwanaga, C.; Toda, T.; Kokubun, H. Fluorescence and Radiationless Transitions from the Second Excited States of Azulene Derivatives. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1972**, *11* (76), 1176–1183.
17. Shoji, T.; Sugiyama, S.; Takeuchi, M.; Ohta, A.; Sekiguchi, R.; Ito, S.; Yatsu, T.; Okujima, T.; Yasunami, M. Synthesis of 6-Amino- and 6-Arylazoazulenes via Nucleophilic Aromatic Substitution and Their Reactivity and Properties. *The Journal of Organic Chemistry* **2019**, *84* (3), 1257–1275. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02648>.
18. Shevyakov, S. v.; Li, H.; Muthyala, R.; Asato, A. E.; Croney, J. C.; Jameson, D. M.; Liu, R. S. H. Orbital Control of the Color and Excited State Properties of Formylated and Fluorinated Derivatives of Azulene. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (18), 3295–3299. <https://doi.org/10.1021/jp021605f>.
19. Steer, R. P. Photophysics of Molecules Containing Multiples of the Azulene Carbon Framework. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2019**, *40*, 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.002>.

20. Xin, H.; Ge, C.; Yang, X.; Gao, H.; Yang, X.; Gao, X. Biazulene Diimides: A New Building Block for Organic Electronic Materials. *Chemical Science* **2016**, *7* (11), 6701–6705. <https://doi.org/10.1039/C6SC02504H>.
21. Ou, L.; Zhou, Y.; Wu, B.; Zhu, L. The Unusual Physicochemical Properties of Azulene and Azulene-Based Compounds. *Chinese Chemical Letters* **2019**, *30* (11), 1903–1907. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.015>.
22. Lvov, A. G.; Bredihhin, A.; Peet, J.; Yadykov, A. v.; Dmitrienko, A. O.; Shirinian, V. Z. 1,2-Bis- and 1,2,3-Tris(2,5-Dimethylthiophen-3-Yl)Azulenes: Synthesis, Structure and Properties. *Dyes and Pigments* **2020**, *172*, 107843. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107843>.
23. Fang, H.; Gan, Y.; Wang, S.; Tao, T. A Selective and Colorimetric Chemosensor for Fluoride Based on Dimeric Azulene Boronate Ester. *Inorganic Chemistry Communications* **2018**, *95*, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.06.025>.
24. Hou, I. C.; Berger, F.; Narita, A.; Müllen, K.; Hecht, S. Proton-Gated Ring-Closure of a Negative Photochromic Azulene-Based Diarylethene. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (42), 18532–18536. <https://doi.org/10.1002/anie.202007989>.
25. Bilger, D.; Park, K.-W.; Abdel-Maksoud, A.; Andrew, T. L. Guaiazulene Revisited: A New Material for Green-Processed Optoelectronics. *Polymer Chemistry* **2020**, *11* (48), 7656–7661. <https://doi.org/10.1039/D0PY01355B>.
26. Costa, A.; López-Castillo, A. Polyazulenes and Polynaphthalenes: Prediction and Computational Study. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (42), 11779–11790. <https://doi.org/10.1002/slct.201802711>.
27. Costa, A.; López-Castillo, A. Prediction of Azulene-Based Nanographene-like Materials. *Diamond and Related Materials* **2021**, *112*, 108235. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108235>.
28. Begušić, T.; Vaniček, J. Efficient Semiclassical Dynamics for Vibronic Spectroscopy beyond Harmonic, Condon, and Zero-Temperature Approximations. *CHIMIA* **2021**, *75* (4), 261. <https://doi.org/10.2533/chimia.2021.261>.
29. Begušić, T.; Vaniček, J. Finite-Temperature, Anharmonicity, and Duschinsky Effects on the Two-Dimensional Electronic Spectra from Ab Initio Thermo-Field Gaussian Wavepacket Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12* (11), 2997–3005. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00123>.

30. Barone, V.; Bloino, J.; Biczysko, M.; Santoro, F. Fully Integrated Approach to Compute Vibrationally Resolved Optical Spectra: From Small Molecules to Macrosystems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5* (3), 540–554. <https://doi.org/10.1021/ct8004744>.
31. Bloino, J.; Biczysko, M.; Santoro, F.; Barone, V. General Approach to Compute Vibrationally Resolved One-Photon Electronic Spectra. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6* (4), 1256–1274. <https://doi.org/10.1021/ct9006772>.
32. Baiardi, A.; Bloino, J.; Barone, V. General Time Dependent Approach to Vibronic Spectroscopy Including Franck–Condon, Herzberg–Teller, and Duschinsky Effects. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9* (9), 4097–4115. <https://doi.org/10.1021/ct400450k>.
33. Травень В.Ф. Органическая Химия: Учебное Пособие Для Вузов: В 3 т. Т. I, 4-е издание; БИНОМ. Лаборатория знаний: Москва, 2015.
34. Реутов О.А.; Курц А.Л.; Бутин К.П. Органическая Химия: Учебник Для Студентов Химических Специальностей и Аспирантов в 4 т. Т. 1; Изд-во МГУ: Москва, 1999.
35. Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J.R. Gaussian 16, Revision A.03. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
36. Peverati, R.; Truhlar, D. G. Screened-Exchange Density Functionals with Broad Accuracy for Chemistry and Solid-State Physics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (47), 16187. <https://doi.org/10.1039/c2cp42576a>.
37. Barone V.; Bloino J.; Biczysko M. Vibrationally-Resolved Electronic Spectra in GAUSSIAN 09. *Gaussian 09 Revision A.02* **2009**.
38. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
39. Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118* (11), 4775–4777. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.
40. Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33* (5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.