

УДК 535.37

DOI: 10.17223/00213411/62/3/21

Р.Р. ВАЛИЕВ^{1,2}, Г.В. БАРЫШНИКОВ¹, В.Н. ЧЕРЕПАНОВ¹, Д. СУНДХОЛЬМ³**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРО[8]ЦИРКУЛЕНОВ***

Впервые проведены квантово-химические расчеты времени жизни фосфоресценции *ab initio* методами CC2 и TD-DFT для гетеро[8]циркуленов, содержащих атомы Si и Ge. Согласно проведенным вычислениям, меньшее значение τ_{phos} для тетрагерматетратиа[8]циркулена (II) обусловлено двумя факторами: почти в 29 раз большим искривлением основного макроцикла II, а также почти в 4 раза большим значением матричного элемента спин-орбитального взаимодействия между T_1 и S_0 в силу более тяжелого атома Ge по сравнению с Si. Результаты расчетов τ_{phos} методом CC2 идеально согласуются с его экспериментальным значением, так как расхождение не превышает 2 и 0.3 с для молекул тетрасилатетратиа[8]циркулена (I) и II соответственно, а методом TD-DFT согласие достигается в пределах одного порядка. Основным внутримолекулярным каналом разгрузки T_1 -состояния является внутренняя конверсия между T_1 и S_0 в силу одновременного спин-орбитального и неадиабатического смешивания их волновых функций.

Ключевые слова: циркулены, гетеро[8]циркулены, кислород, квантовая химия, фотодинамическая терапия, фосфоресценция.

Введение

Гетеро[8]циркулены представляют собой макрогетероциклические соединения, общая структура которых показана на рис. 1, а. Внутренний цикл, состоящий из 8 атомов углерода, называется hub-циклом, а внешняя часть молекулы, куда входят четыре гетероатома, – rim-циклом [1]. Молекулы гетеро[8]циркуленов имеют достаточно экзотичную электронную структуру, которая обуславливает их неароматическую структуру. В работах [2, 3] было показано, что внешний цикл (rim) является ароматическим, а внутренний цикл (hub) антиароматическим. При этом степень дelokализации π -электронной плотности в обоих циклах примерно одинакова, и поэтому гетеро[8]циркулены являются неароматическими системами.

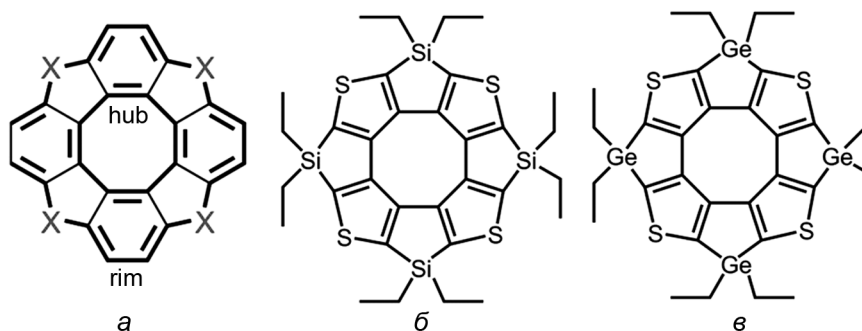


Рис. 1. Общая структурная формула гетеро[8]циркуленов (X – положение гетероатома) (а); б, в – циркулены, изучаемые в настоящей работе

В силу уникальных электронных и структурных свойств молекулы гетеро[8]циркуленов являются термодинамическими и химически стабильными соединениями [1]. Благодаря этому, в настоящее время они могут быть использованы в различных приложениях нанофотоники, главным образом в качестве активных сред в технологии органических светодиодов и транзисторов [1].

До недавнего времени (до 2017 г.) экспериментально изучалась только флуоресценция гетеро[8]циркуленов, так как квантовый выход в триплетные электронные состояния у таких соединений ничтожно низок [4]. Только в конце 2018 г. были синтезированы гетеро[8]циркулены, у которых экспериментально была зафиксирована очень слабая фосфоресценция [5]. В этих соединениях

* Работа выполнена в рамках проекта РНФ, грант № 17-73-20012.

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала
«Известия высших учебных заведений. Физика»
осуществляется на платформе
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>