ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1447–1456

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.16:544.174.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ ПИГМЕНТА ЖЕЛТОГО СВЕТОПРОЧНОГО 2 “3”

© 2023 г. А. А. Дегтярев[a],*, Д. П. Ростова[a], Т. П. Дьячкова[a], А. В. Тришина[a]

[a] *Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия*

**e-mail: ad.dycost@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.
После доработки 26.04.2023 г.
Принята к публикации 28.04.2023 г.

Проведены расчеты электронных спектров поглощения в видимой области кластеров пигмента желтого светопрочного 2 “3”, содержащих 1, 2 и 4 молекулы. Для оптимизации геометрии использованы методы PBEh-3c и B3LYP-D4/def2-SVPD. Результаты, полученные методом B3LYP-D4/def2-SVPD, лучшим образом коррелируют с экспериментальными данными. Расчеты спектральных характеристик осуществлялись методами TD-DFT и sTD-DFT с функционалом PBE0 и базисным набором def2-SVPD. Посредством анализа естественных переходных орбиталей (NTO) и изменения электронной плотности при образовании возбужденных состояний исследуемых кластеров показано, что основной вклад в спектральные линии видимого диапазона дает перенос плотности с ароматических колец на нитрогруппу и сопряженную систему связей в центре молекулы. При этом для кристаллического состояния вещества все возбужденные состояния являются делокализованными и основной вклад в межмолекулярный перенос электронной плотности вносит образование экситонов.

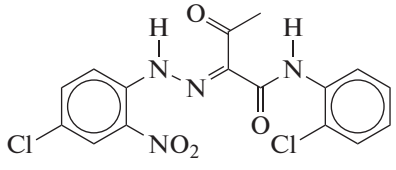
Ключевые слова: пигмент желтый светопрочный 2 “3”, спектр в видимой области, TD-DFT, sTD-DFT, молекулярный кластер

DOI: 10.31857/S0044453723100059, **EDN:** IHRLJV

При производстве лакокрасочной продукции иногда возникает необходимость изменения оттенка товарного пигмента в соответствии с запросами потребителя. Эта задача может быть решена либо колеровкой основного пигмента вспомогательным, либо функционализацией исходного пигмента для получения батохромного или гипсохромного сдвига основной полосы поглощения. Первый способ проще с позиции расчетов, однако связан с трудностями изменения технологической схемы и аппаратурного оформления производства, а также с подбором смачивателей, флокулянтов и других вспомогательных компонентов, обеспечивающих устойчивость полипигментных суспензий в связующем. Второй способ лишен указанных недостатков, однако требует надежного способа прогнозирования силы батохромного или гипсохромного эффекта при введении функциональных групп в молекулу исходного пигмента.

Целью настоящей работы явилось моделирование спектра пигмента желтого светопрочного 2 “3” для определения влияния хромофорных и ауксохромных групп при возбуждении молекулы и оценки адекватности прогнозирования колористических характеристик пигмента.

Пигмент желтый светопрочный 2 “3” (CAS 6486-23-3) относится к классу азопигментов и широко применяется в полиграфической и лакокрасочной промышленности, в производстве строительных материалов, карандашей и пигментных паст для текстильной печати. Для получения диазосоставляющей и азосоставляющей при его синтезе используются 4-хлор-2-нитроанилин и 2-хлоранилид ацетоуксусной кислоты соответственно [1]. Структурная формула пигмента желтого светопрочного 2 “3”, согласно [2], имеет следующий вид:



Заметим, что в молекуле пигмента отсутствует азогруппа (–N=N–) в явном виде. Происходит ее изомеризация в гидразонную группу –NH–N=, что позволяет молекуле быть планарной (и, возможно, облегчает перераспределение электронной плотности между ароматическими ядрами).

Как правило, интенсивность полос поглощения органических пигментов в оптических спектрах определяется, главным образом, дипольным моментом $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода [3], который, в свою очередь, зависит от взаимного расположения π- и π^*-орбиталей в молекуле. Этим обусловлены высокие требования к точности определения геометрии молекулы при расчетах.

Поскольку органические пигменты практически не растворимы в воде и других растворителях, в связующем они находятся в виде отдельных или агрегированных кристаллов. В этом случае на спектральные характеристики влияние будут оказывать также межмолекулярные взаимодействия в кристалле, наиболее важными из которых являются поляризация отдельных молекул под действием общего электростатического поля кристалла либо отдельных, ближайших молекул, и межмолекулярный перенос энергии возбуждения.

Перенос энергии возбуждения возможен в общем случае за счет трех механизмов: индуктивно-резонансного, обменно-резонансного и экситонного.

В нашем случае наибольшее внимание следует уделить обменно-резонансному и экситонному механизмам.

Первый из них осуществляется за счет перекрывания граничных молекулярных орбиталей донора и акцептора энергии, эффективен на расстояниях до 10–15 Å [4, 5] (обычно 1–3 Å) и вероятность переноса пропорциональна степени перекрытия граничных орбиталей. Так как граничные орбитали для данного типа веществ это π и π^*, локализованые на кратных связях и ароматических фрагментах, данный механизм вполне вероятен при небольшом расстоянии между ароматическим кольцами либо кратными связями соседних молекул.

Второй осуществляется за счет образование связанной пары донор–акцептор (электрон–дырка). Для данного механизма характерно расщепление уровней энергии влекущее за собой расщепление и уширение и/или сдвиг полос в спектре. При этом важное значение имеет взаимная ориентация дипольных моментов донора и акцептора, которая влияет на “тушение” одной из полос, приводящее к гипсохромному либо батохромному эффекту. Максимальный гипсохромный эффект наблюдается при параллельных диполях (“сендвичевая” ориентация молекул), максимальный батохромный при диполях, лежащих на одной линии (ориентация “голова к хвосту”) [3].

Индуктивно-резонансный механизм в основном характерен для больших гибких молекул (часто встречающихся в биологических системах) и для данного пигмента рассматриваться не будет.

На основании этого нами была поставлена задача моделирования спектров вертикального возбуждения в отдельной молекуле пигмента желтого светопрочного 2 “3” и кластерах, включающих несколько молекул с взаимным расположением, соответствующим кристаллической структуре. Кроме того для оптимизации геометрии молекул было использовано несколько методов расчета и определен наиболее адекватный из них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллическая решетка пигмента желтого светопрочного 2 “3” характеризуется орторомбической сингонией (группа симметрии Pbca) и имеет следующие параметры: $a = 13.24 \pm 0.073$ Å, $b = 30.206 \pm 0.118$ Å, $c = 8.333 \pm 0.025$ Å [6]. Число операций симметрии в группе Pbca равно 8, чем определяется количество формульных единиц в элементарной ячейке ($Z = 8$).

Учет влияния кристаллической структуры на электронный спектр осуществлялся с помощью кластеров, включающих две и четыре молекулы пигмента.

Обменно-резонансный механизм наиболее вероятен при расположении молекул друг над другом (наибольшее сближение орбиталей), экситонный может иметь место как при расположении друг над другом, так и при расположении молекул в одной плоскости. Чтобы при моделировании можно было учесть оба данных механизма, было построено два кластера с $n = 2$ и два с $n = 4$ молекулами пигмента. Структура полученных кластеров показана на рис. 1.

Для оптимизации геометрии использовались популярные методы теории функционала плотности (DFT) с низкой вычислительной стоимостью: PBEh-3c [7] и B3LYP-D4/def2-SVPD [8–10]. Первый из них представляет собой гибридный вариант функционала PBE с включением поправок на дисперсионное взаимодействие и ошибку суперпозиции базисного набора (BSSE). Второй функционал также является глобально гибридным, в нем используется поправка Гримме на дисперсионное взаимодействие D4. В обоих методах применяется двухэкспоненциальный базисный набор семейства Карлсруэ.

Для расчета спектральных характеристик использовался классический метод TD-DFT [11] и его упрощенная версия sTD-DFT [12], оптимизированная для больших систем. Метод TD-DFT является достаточно точным, но вычислительные затраты при его использовании быстро растут с размером системы, в то же время sTD-DFT показывает хорошие результаты даже для малых систем, если в возбуждении преобладают валентные переходы, а не ридберговские состояния [13], что

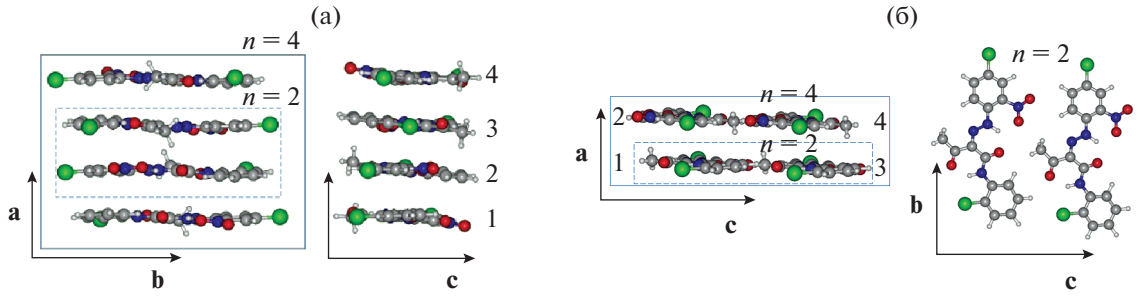


Рис. 1. Структура кластеров пигмента, полученных с помощью операций симметрии группы Pbca над одиночной молекулой и последующей оптимизации геометрии (B3LYP-D4/def2-SVPD), показаны направления векторов трансляции а – расположение молекул друг над другом; б – расположение молекул в одной плоскости ($n = 2$) и комбинированное расположение молекул ($n = 4$).

характерно для большинства органических красителей и пигментов.

В качестве функционала был выбран глобально гибридный PBE0 [14], как показывающий адекватные результаты на широком классе органических соединений, в том числе пигментах и красителях. Так в работе [15] исследовался переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для соединений из основных классов обладающих хромофорной активностью, средняя абсолютная погрешность длины волны перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для набора производных азобензола составила 27 нм (и 22 нм – для всего тестового набора). В другой работе та же величина для тестового набора красителей составила 0.22 эВ [16]. В работе [17] максимальная ошибка расчета длины волны перехода S_0 β S_1 для азоалканов с использованием данного функционала составила 0.2 эВ. В работах [18, 19] моделировался межмолекулярный перенос энергии возбуждения с использованием функционала PBE0 и он был признан достаточно адекватным для исследования данных процессов.

Размер базисного набора влияет на качество предсказания полос поглощения тем больше, чем более высокоэнергетический переход изучается [20]. При этом было показано, что добавление диффузионных функций вносит больший вклад в точность вычислений чем увеличение валентно-расщепленной части (def2-SVPD дает лучшие результаты чем def2-TZVP) [21], однако для полос, находящихся в видимой области спектра такие различия как правило достаточно малы (1–3 нм [22]). На основании этого нами был выбран базисный набор def2-SVPD.

Все расчеты проводились в пакете ORCA 5 [23]. Для полученных спектров использовался гауссов профиль линии с шириной на полувысоте 10 нм в программном комплексе Gabedit [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки различия в геометрии, полученной разными методами использовалось среднеквадратичное отклонение координат от экспериментальных (RMSD). В табл. 1 также приведены рассчитанные значения межплоскостного расстояния между молекулами, экспериментально определенное значение которого ($a/4$) составляет 3.31 Å.

Из данных табл. 1 видно, что оба метода дают очень близкие результаты расчета геометрии с немного меньшим RSMD для метода B3LYP-D4/def2-SVPD. Исключение составляет кластер 2б (расположение молекул в одной плоскости), для которого метод PBEh-3c искажает планарность системы, в связи с чем RSMD возрастает более чем в 4 раза. Однако для кластера 4а PBEh-3c дает более близкие к экспериментальным межплоскостные расстояния, в связи с чем было принято решение сделать дополнительное тестирование адекватности расчетной геометрии путем сравнения спектров для экспериментальной и оптимизированных геометрий. Стоит также заметить что кластер 4б гораздо ближе к экспери-

Таблица 1. Сравнение геометрии исследуемых молекулярных структур, полученных разными методами расчета

n	Межплоскостное расстояние, Å		RMSD, Å	
	PBEh-3c	B3LYP	PBEh-3c	B3LYP
1	–	–	0.170	0.163
2а	3.01	3.06	0.334	0.324
2б	–	–	0.791	0.172
4а	3.26	3.19	2.277	2.215
4б	3.09	3.04	0.329	0.300

Обозначения: n – число молекул, а, б – кластеры, приведенные на рис. 1а и 1б соответственно.

Таблица 2. Сравнение длин волн наиболее интенсивных электронных переходов для геометрий, полученных различными методами

Кластер	Переход	Длина волны, нм		
		PBEh-3c	B3LYP	Эксперимент
1	$S_0 \rightarrow S_1$	408.5	427.8	435.6
2а	$S_0 \rightarrow S_4$	387.2	400.4	400.0
4а	$S_0 \rightarrow S_4$	423.6	443.1	437.6
	$S_0 \rightarrow S_8$	394.2	416.3	407.2
4б	$S_0 \rightarrow S_{12}$	386.8	403.6	402.6
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	379.4	396.2	394.8

ментальной геометрии чем 4а, что объясняется стабилизацией положения молекул вдоль вектора ***c*** (рис. 1) за счет взаимодействия с соседними молекулами в той же плоскости. Для кластера 4а такой стабилизации нет и наблюдается дрейф молекул в сторону образования вертикально выровненной “пачки”.

Для кластера 2б наблюдалось явное искажение геометрии при оптимизации методом PBEh-3c, таким образом, он будет исключен из сравнения, результаты которого представлены в табл. 2.

Сравнение спектров, полученных посредством TD-DFT для оптимизированных разными методами структур, показывает высокую чувствительность длины волны электронного перехода к геометрии системы. Даже одиночная молекула, для которой двумя методами получена сходная геометрия, характеризуется различающимися почти на 20 нм значениями длины волны первого перехода.

На основании табл. 2 можно сказать что оптимизация методом B3LYP дает более близкие к полученным с использованием экспериментальной геометрии длины волн наиболее интенсивных электронных переходов, чем оптимизация с использованием PBEh-3c. Для дальнейших расчетов будем использовать геометрии кластеров, полученных методом B3LYP-D4/def2-SVPD.

Рассчитанные оптические спектры кластеров исследуемого пигмента представлены на рис. 2, 3.

Для бимолекулярных кластеров наблюдается сдвиг и расщепление исходной полосы с “тушением” одной из полос. Для кластера 2а интенсивность более длинноволновой полосы (421.9 нм) практически равна нулю, для 2б более длинноволновая полоса (476.1) хотя и имеет меньшую интенсивность, но все еще достаточно заметна. Наблюдение данных эффектов, характерно для образования экситона.

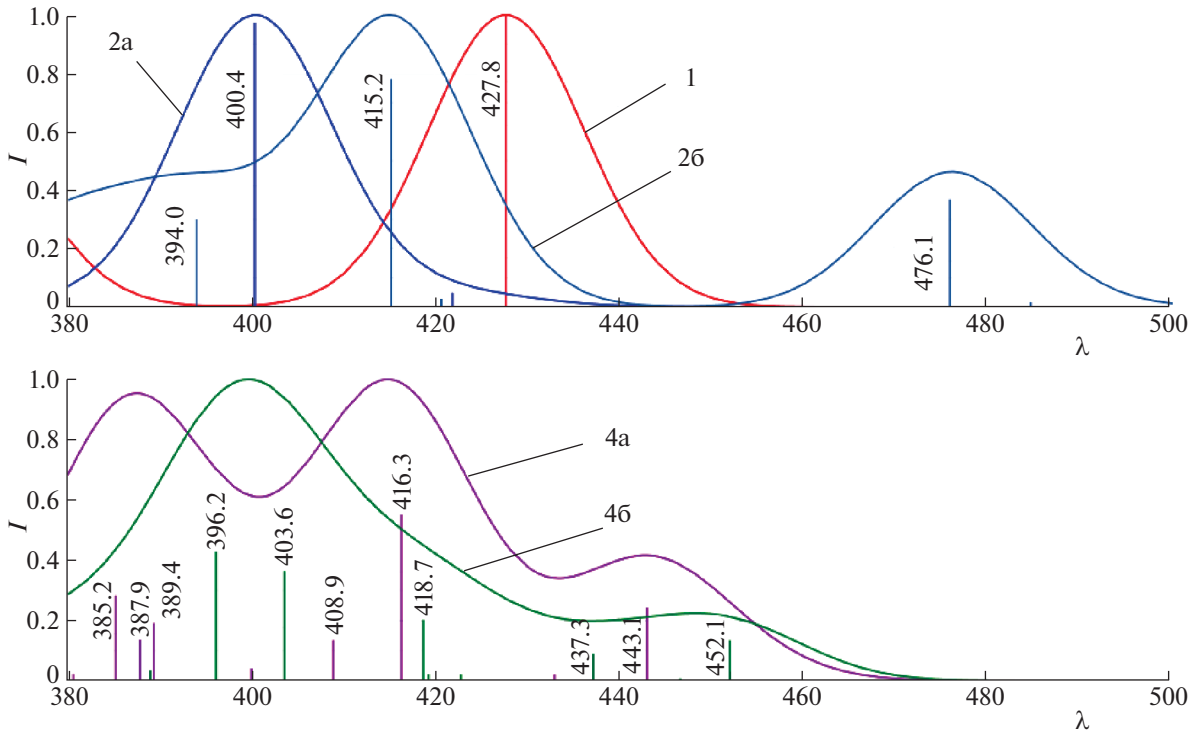


Рис. 2. Спектры электронных переходов пигмента желтого светопрочного 2 “3”, рассчитанные методом TD-DFT. Обозначения см. табл. 2..

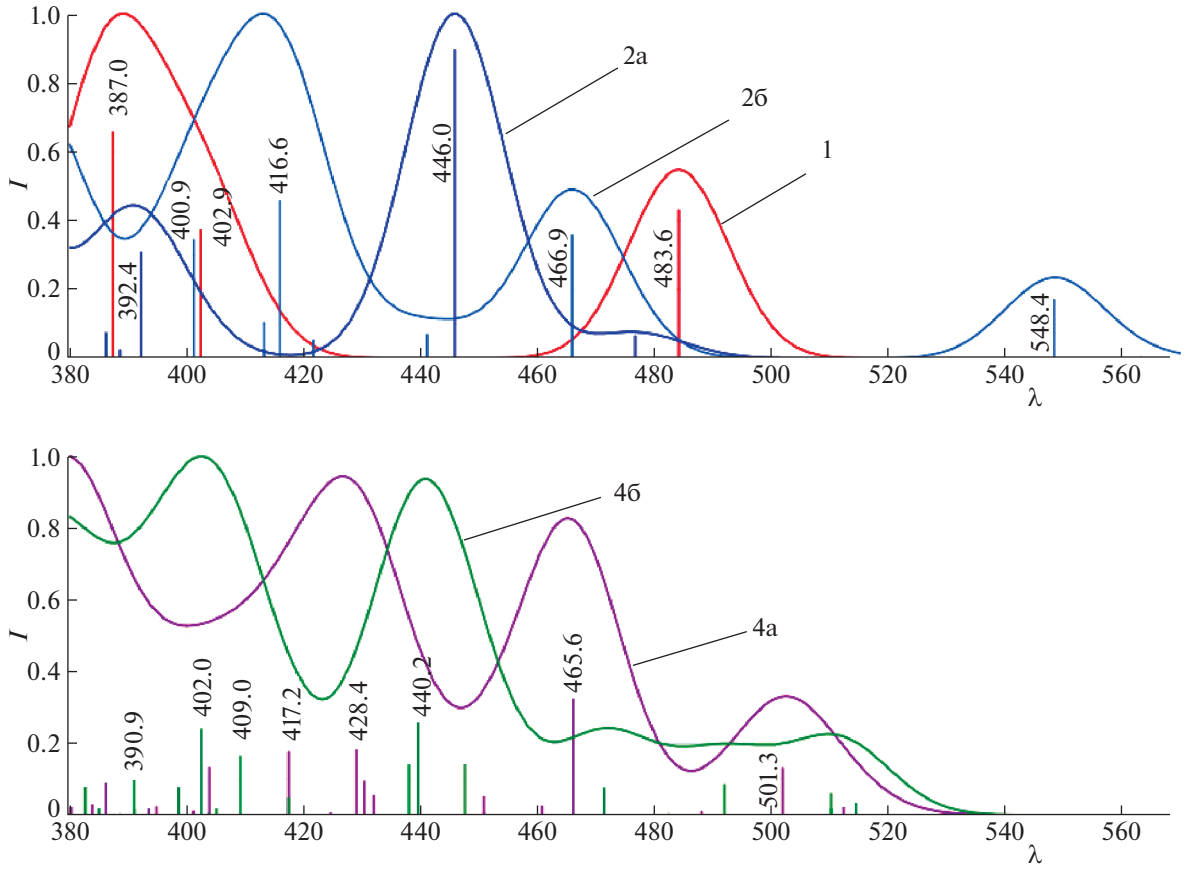


Рис. 3. Спектры электронных переходов пигмента желтого светопрочного 2 “3”, рассчитанные методом sTD-DFT.

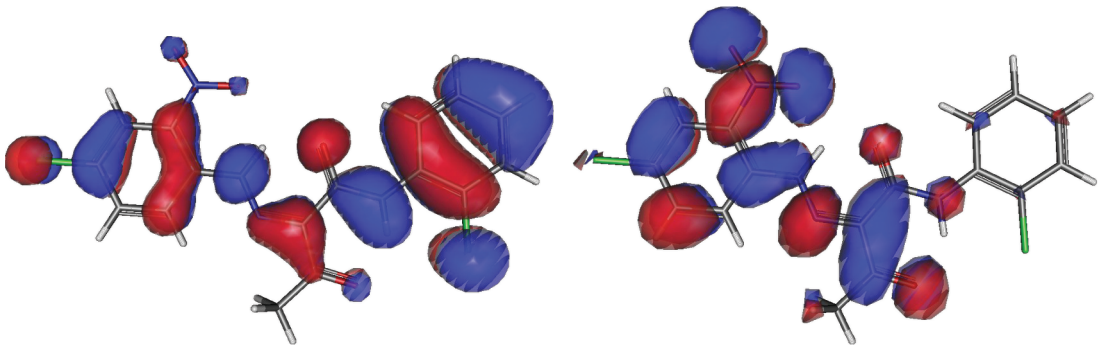


Рис. 4. Граничные орбитали одиночной молекулы пигмента желтого светопрочного 2 “3”, изоповерхности показаны при охвате 90% электронной плотности орбитали.

Для спектров, рассчитанных методом sTD-DFT наблюдается сдвиг всех полос в длинноволновую область: одиночная молекула 427.8 → 483.6 нм, кластер 2а 400.4 → 446 нм, кластер 2б 415.2 → → 466.9 нм, кластер 4а 416.3 → 465.6 нм и 385.5 → → 428.5 нм, кластер 4б 396.2 → 440.2 нм.

Рассмотрим возможность обменно-резонансного механизма переноса заряда, для этого определим локализацию граничных орбиталей (верхней занятой, ВЗМО и нижней вакантной, НВМО), которые ответственны за образование первого возбужденного состояния (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что значительная часть граничных орбиталей локализована на ароматических кольцах, ВЗМО на азосоставляющей, НВМО на диазосоставляющей. Симметрия кластера

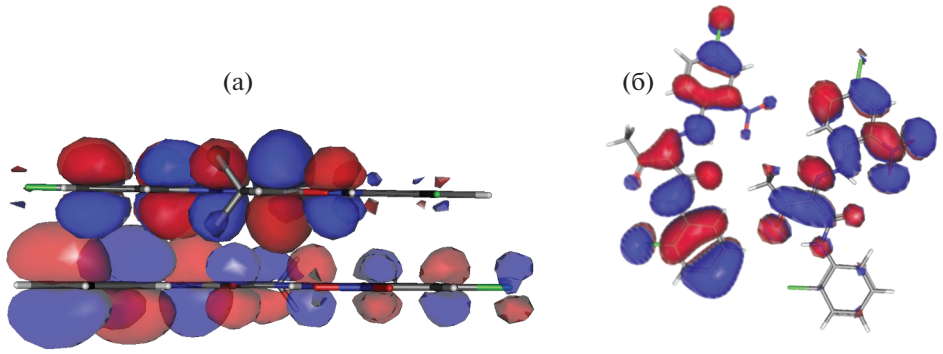


Рис. 5. Расположение граничных орбиталей отдельных молекул в кластерах 2а (а) и 2б (б), изоповерхности показаны при охвате 90% электронной плотности орбитали.

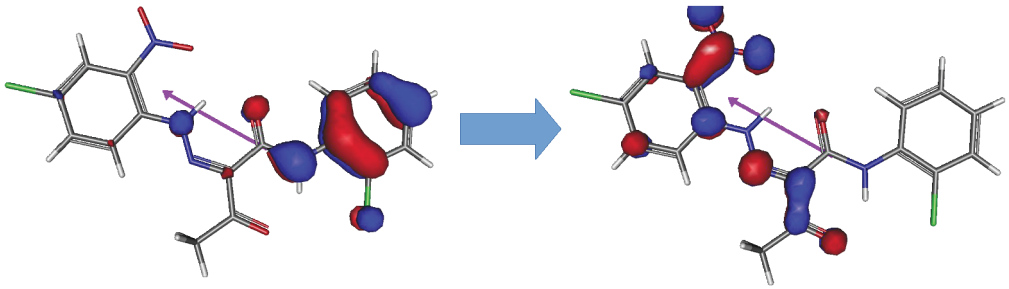


Рис. 6. Орбитали (NTO) перехода $S_0 \rightarrow S_1$ в одиночной молекуле пигмента желтого светопрочного 2 “3”, стрелкой показан дипольный момент перехода, изоповерхность при 0.05 а.е.

2а близка к операции инверсии (C_i) и поэтому для данного кластера ВЗМО одной молекулы будет достаточно близко к НВМО другой (рис. 5а). В то же время кластер 2б, получаемый операцией трансляции не будет характеризоваться таким близким расположением граничных орбиталей соседних молекул (рис. 5б).

Таким образом, обменно-резонансный механизм переноса заряда может быть эффективен в направлении вектора трансляции ***a*** и малоэффективен в других направлениях.

Для дальнейшей оценки эффектов, возникающих в бимолекулярных кластерах рассмотрим образование возбужденного состояния в терминах естественных переходных орбиталей (NTO) [25, 26].

Для одиночной молекулы переход $S_0 \rightarrow S_1$ в NTO представлен на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что при образовании возбужденного состояния происходит перенос электронной плотности с ароматического кольца азосоставляющей и групп -NH- на нитрогруппу (с частичным оттоком в орто- и пара-положения бензольного кольца) и систему сопряженных связей в центре молекулы $-N{=}\underset{|}{C}-CH(CH_3){=}O-$. При этом азогруппа, вопреки привычным представлениям, не выполняет роль хромофорной, а участвует в образовании сопряженной системы связей, облегчающей перенос заряда между ароматическими системами.

Рассмотрим NTO для бимолекулярных кластеров. Для кластера 2б наиболее интенсивные полосы, соответствующие состояниям S_2 (476.1 нм) и S_4 (415.2 нм), отвечают за перенос заряда внутри молекул, практически идентичный одиночной молекуле (рис. 7). При этом вектор момента перехода в обоих случаях смещается ближе к соседней молекуле без изменения угла. Анализ электронной плотности перехода (transition density) показывает, что возбуждение одной молекулы поляризует соседнюю, и различие в поляризуемых фрагментах обуславливает различие в энергии возбужденных состояний.

Делокализованное возбужденное состояние в данном кластере имеется (S_1, 484.9 нм), оно связано с перекрестным переносом заряда с нитрогруппы одной молекулы на систему сопряженных связей и противоположное от нитрогруппы бензольное кольцо другой молекулы. Данное состояние имеет достаточно большое расстояние между центрами переноса зарядов, но малое количество перенесенного заряда, что обусловлено слабым перекрыванием орбиталей соседних молекул. Из

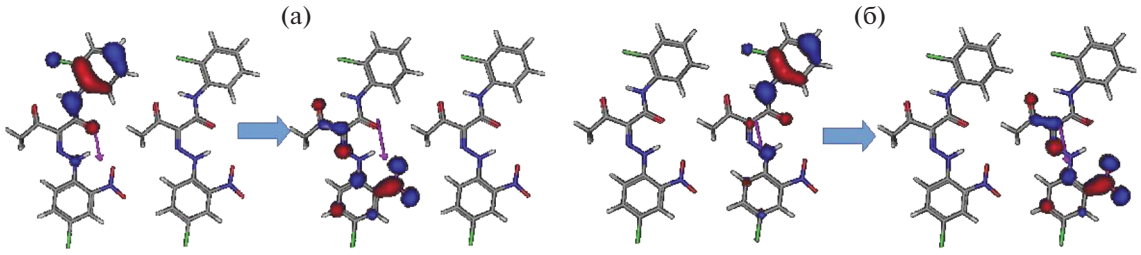


Рис. 7. Орбитали (NTO) переходов $S_0 \rightarrow S_2$ (а) и $S_0 \rightarrow S_4$ (б) в кластере 2б пигмента желтого светопрочного 2 “3”, стрелкой показан дипольный момент перехода, изоповерхность при 0.05 а.е.

этого следует малый дипольный момент переноса и соответственно слабая интенсивность.

Для кластера 2а ввиду близкого расположения орбиталей отдельных молекул все возбужденные состояния оказались делокализованы. Анализ электронной плотности перехода показал, что для первых четырех возбуждений перенос заряда внутри кластера соответствует схеме рис. 8.

Для состояний S_1 и S_3 наблюдается практически полное взаимогашение дипольных моментов перехода и нулевая интенсивность, состояние S_2 (421.9 нм, рис. 2) хотя и имеет сонаправленные дипольные моменты, однако его интенсивность много ниже чем S_4, из-за двух факторов: меньшее расстояние между центрами переноса заряда для S_2 и более легкий перенос через систему сопряженных связей для S_4 чем через перекрывание орбиталей для S_2. Таким образом на графике спектра заметна лишь одна линия переноса 400.4 нм, соответствующая образованию возбужденного состояния S_4.

В спектре кластера 4а (рис. 2) заметную интенсивность имеют 6 полос. Все возбужденные состояния связанные с этими полосами делокализованы. Проведем анализ переходов, соответствующих данным возбужденным состояниям на основании электронной плотности перехода. Нумерация молекул в кластере 4а соответствует рис. 1, схема переноса показана на рис. 9.

Образование состояния S_4 (443.1 нм) сопровождается внутримолекулярным переносом электронной плотности в молекулах 2 и 3 (аналогично состоянию S_4 для кластера 2а) и дополнительно межмолекулярным переносом 4 $\rightarrow$ 1 (с нитрогруппы и карбонильных атомов кислорода на аналогичные группы). Переход на S_8 (416.3 нм) имеет похожую природу (внутримолекулярный), но в отличие от S_4 происходит во внешних молекулах 1 и 4, практически не затрагивая внутренние молекулы. Переход на S_9 (408.9 нм) межмолекулярный, заключается в переносе электронной плотности с нитрогруппы молекулы 2 на нитрогруппу молекулы 3, и противоположно направленный перенос с системы сопряженных связей молекулы 3 на аналогичную структуру молекулы 2. Состояния S_{15} (389.4 нм), S_{16} (387.9 нм) и S_{18} (385.2 нм) образуются по схожим механизмам, основу каждого из них составляет перенос аналогичный образованию состояния S_4 в кластере 2а. При образовании состояния S_{15} молекулы 1 и 4 практически не задействованы (хотя незначительная поляризация данных молекул все же наблюдается), S_{16} включает симметричные переносы в молекулах 1 $\rightarrow$ 4 и 4 $\rightarrow$ 1, дипольные моменты которых взаимно гасятся, а S_{18} включает перенос, аналогичный S_9, но между молекулами 1 и 4.

Суммируя можно сказать что в кластере 4а по сравнению с 2а:

- переход с делокализованным состоянием на двух соседних молекулах (400.4 нм) сместился в коротковолновую область и расщепился на три полосы (389.4, 387.9 и 385.2 нм);
- появился аналогичный переход с участием более удаленных молекул (1 и 4), который имеет наибольшую интенсивность (416.3 нм);
- переход с переносом заряда между молекулами увеличился в интенсивности и стал заметен в спектре (408.9 нм).

Для кластера 4б все возбужденные состояния имеющие заметную интенсивность также делокализованы. Всего таких состояний пять, рассмотрим перенос электронной плотности, происходящий при образовании данных состояний. Схема переноса показана на рис. 10.

Состояние S_2 (452.1 нм) образуется при сонаправленном переносе электронной плотности в молекулах 1 и 4 и сопровождается дополнительным переносом с молекулы 2 на 3. Образование S_6

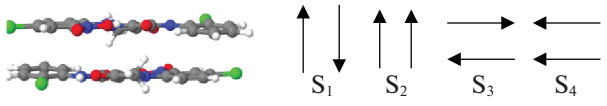


Рис. 8. Схема переноса заряда в кластере 2а при образовании возбужденных состояний $S_1 - S_4$.

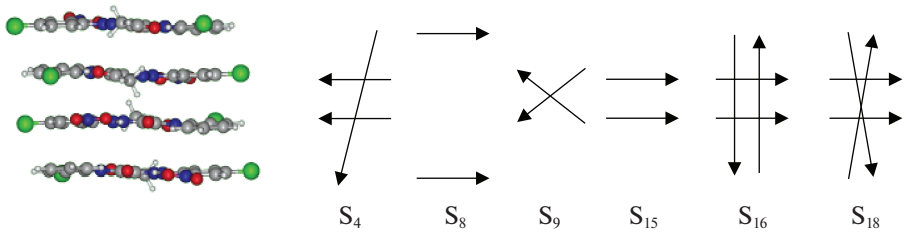


Рис. 9. Схема переноса заряда в кластере 4а при образовании возбужденных состояний.

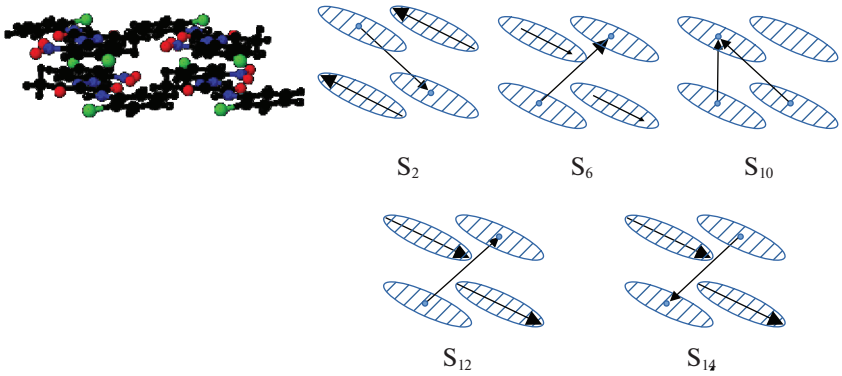


Рис. 10. Схема переноса заряда в кластере 4б при образовании возбужденных состояний.

(437.3 нм) сопровождается межмолекулярным переносом с молекулы 1 на 4 и уступающим по интенсивности внутримолекулярным переносом в молекулах 2 и 3. При образовании S_{10} (418.7 нм) имеет место перенос с нитрогрупп молекул 1 и 3 на нитрогруппу молекулы 2. S_{12} (403.6 нм) и S_{14} (396.2 нм) образуются при сонаправленном переносе электронной плотности в молекулах 2 и 3, при этом в S_{12} происходит дополнительный перенос от молекулы 1 к молекуле 4, а в S_{14} от молекулы 4 к молекуле 1.

Переходов, полностью аналогичных S_4 кластера 2а обнаружено не было, однако был обнаружен переход состоящий из двух S_4, с противоположно направленными диполями (S_{13}, 397.5 нм), парный ему переход с сонаправленными диполями имеет более высокую энергию и находится в ближнем УФ-диапазоне.

Суммируя можно сказать что в кластере 4б по сравнению с 2а и 2б:

• не наблюдается изолированных переходов, характерных для 2б;

• появились делокализованные состояния с направлением вектора между центрами диполей по диагонали кластера (коллинеарных с вектором трансляции $a/4 \pm c$);

• делокализованные состояния с направлением вектора между центрами диполей коллинеарным с вектором трансляции a (только такие могут присутствовать в кластерах 2а и 4а) трансформировались в четырехмолекулярный экситон.

По направлениям векторов между центрами диполей рассмотренные делокализованные состояния с ненулевой интенсивностью можно разделить на:

• коллинеарные вектору трансляции a (2а: S_4, 4а: S_8, S_{15});

• коллинеарные вектору трансляции a, но имеется дополнительный перенос заряда (4а: S_4, S_{16}, S_{18});

• коллинеарные вектору трансляции $a/4 \pm c$ (4б: S_2, S_{12}, S_{14});

• остальные (центры векторов совпадают: S_9(4а), либо несимметричные: S_6, S_{10}(4б)).

Возникновение переходов с несимметричным переносом заряда в бездефектных кристаллических структурах нам представляется менее вероятным чем образование экситонов, так что в дальнейшем большее внимание будет уделено последним.

Выделим эффекты кристаллической структуры, которые могут быть учтены в рассматриваемых кластерах:

• образование экситонов с вектором между центрами диполей $a/4$ (385.2–389.4 нм в кластере 4а);

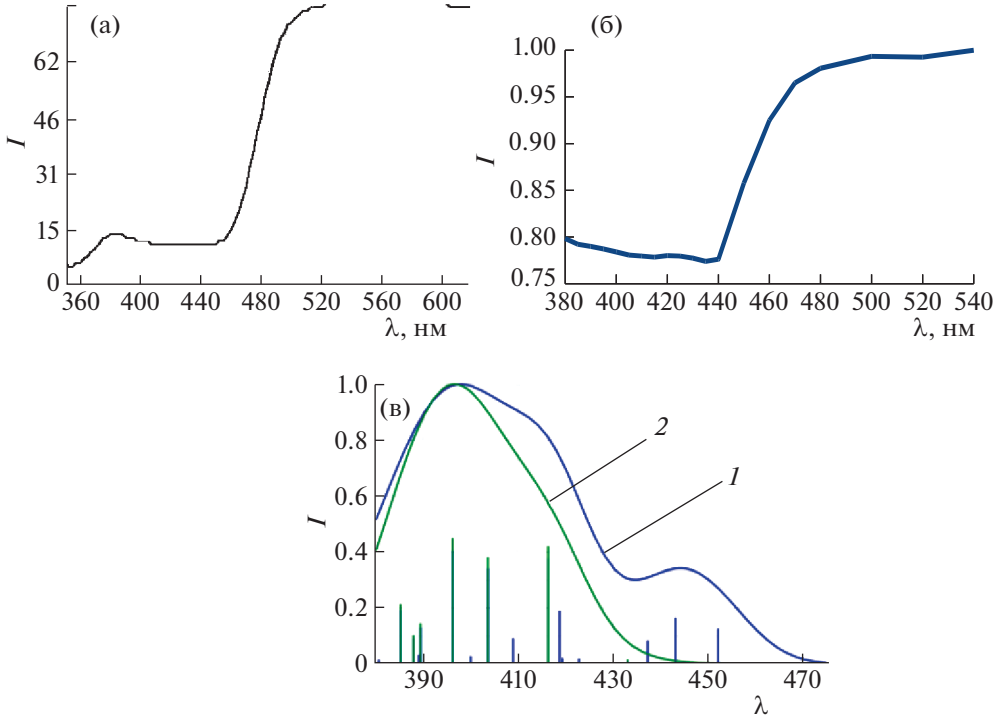


Рис. 11. Спектры пигмента желтого светопрочного 2 "3": а – диффузного отражения в связующем (ПФ-060), полученного на спектрофотометре Color-eye 7000a; б – поглощения в суспензии этилового спирта, полученного на спектрофотометре СФ-46; в – расчетный для четырехмолекулярных кластеров, суммарный (*1*) и учитывающий только полосы экситонов (*2*).

• образование экситонов с вектором между центрами диполей $3a/4$ (416.3 нм в кластере 4а);

• образование экситонов с вектором между центрами диполей $a/4 \pm c$ (396.2–403.6 нм в кластере 4б).

А также эффекты, которые могут появиться в кластерах большего размера:

• образование экситонов с вектором между центрами диполей коллинеарным вектору трансляции a большего размера (a, $7/4a$, $2a$ и т.д.);

• образование экситонов с вектором между центрами диполей коллинеарным вектору трансляции $k_1(a/4) \pm k_2c$ (k_1 и k_2 – натуральные числа), частный случай которого ($k_1 = k_2 = 1$) был рассмотрен в кластере 4б;

• образование экситонов с вектором между центрами диполей с участием вектора трансляции b;

• образование экситонов большего размера, включающих 4 и более молекул.

Вклад от неучтенных эффектов попробуем оценить на основании сравнения с экспериментальным спектром исследуемого пигмента.

Для sTD-DFT длины волн переходов на 45–55 нм выше, чем при использовании классического TD-DFT для всех кластеров. При $\lambda = 400$ нм данная погрешность эквивалентна ~0.34 эВ, что выше погрешности как TD-DFT (0.2–0.3 эВ, согласно [12]) так и постхартрифоковских методов (STEOM-DLPNO-CCSD, 0.1 эВ [25]). В целом ошибка метода sTD-DFT носит систематический характер и возможно устранима подбором эмпирических коэффициентов сдвига длин волн, однако это выходит за рамки данной работы.

Для сравнения с экспериментальными данными выберем 2 расчетных спектра: сумма всех линий в кластерах 4а и 4б; сумма линий, соответствующих образованию экситонов в кластерах 4а и 4б (рис. 11в).

Экспериментальные спектры имеют довольно широкую полосу поглощения 380–440 нм (рассеяния в связующем до 460 нм), которые очевидно не являются одиночными, а представляют собой набор близлежащих линий. Также на экспериментальном спектре поглощения отсутствуют интенсивные линии выше 440 нм.

Расчетный спектр, учитывающий только полосы соответствующие образованию экситонов хорошо соответствует экспериментальному на диапазоне длин волн 380–420 нм, но не имеет полос на диапазоне 420–440 нм. Расчетный спектр, построенный по сумме всех линий кластеров 4а и 4б лучше соответствует экспериментальному, однако тоже имеет пониженную интенсивность на

диапазоне 420–440 нм и повышенную в районе ~450 нм.

Различия в диапазоне 420–440 нм могут быть объяснены как образованием экситонов с большим расстоянием между центрами диполей, так и участием колебательно-вращательных уровней в формировании спектра. За увеличение интенсивности поглощения в районе 450 нм отвечают несимметричные переходы, которые возможны только в приповерхностных молекулах либо на дефектах кристаллической решетки. Данные переходы возможны в реальных кристаллах, однако имеют меньшую интенсивность, чем следует из расчета на небольших кластерах.

Таким образом, исследованы оптические спектры молекулярных кластеров пигмента желтого светопрочного 2 "3", содержащих 1, 2 и 4 молекулы. Показано, что возбуждение одиночной молекулы лишь очень приблизительно описывает спектральные характеристики пигмента, которые во многом обусловлены формированием делокализованных возбужденных состояний. Спектральные характеристики исследуемых кластеров очень чувствительны к методу оптимизации геометрии и для данного случая наилучшие результаты были получены при использовании теории функционала плотности B3LYP-D4/def2-SVPD. Использование комбинации четырехмолекулярных кластеров хорошо объясняет коротковолновую область спектра в видимом диапазоне (380–420 нм), но недооценивает поглощение в полосе 420–440 нм. Возбужденное состояние, отвечающее за оптические свойства в видимой области, связано с переносом электронной плотности с ароматических колец на нитрогруппу и сопряженную систему связей в центре молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лаптев Н.Г., Богословский А.М.* Химия красителей. М.: Химия, 1970. 424 с.
2. *Whitaker A.* // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 1983. V. 163. P. 19. https://doi.org/10.1524/zkri.1983.163.14.19
3. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. Т. 3. Л.: Химия, 1974. 464 с.
4. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. Т. 4. Л.: Химия, 1975. 488 с.
5. *Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В., Артюхов В.Я.* // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 9. С. 9.
6. *Whitaker A.* // J. of the Society of Dyers and Colourists. 1983. V. 99. P. 121.
7. *Grimme S., Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A.* // J. of Chemical Physics. 2015. V. 143. № 5. P. 054107. https://doi.org/10.1063/1.4927476
8. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev B. 1988. V. 37. P. 785. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785
9. *Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A.* // J. of Chemical Physics. 2019. V. 150. № 15. P. 154122. https://doi.org/10.1063/1.5090222
10. *Rappoport D., Furche F.* // Ibid. 2010. V. 133. № 13. P. 134105-11. https://doi.org/10.1063/1.3484283
11. *Runge E., Gross E.K.U.* // Physical Review Letters. 1984. V. 52. № 12. P. 997. https://doi.org/10.1103/physrevlett.52.997
12. *Bannwarth C., Grimme S.* // Computational and Theoretical Chemistry. 2014. V. 1040–1041. P. 45. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.02.023
13. *De Wergifosse M., Seibert J., Grimme S.* // The J. of Chemical Physics. 2020. V. 153. № 8. P. 084116. https://doi.org/10.1063/5.0020543
14. *Perdew J.B., Ernzerhof M., Burke K.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 22. P. 9982. https://doi.org/10.1063/1.472933
15. *Jacquemin D., Perpète E.A., Scuseria G.E. et al.* // J. of Chemical Theory and Computation. 2008. V. 4. № 1. P. 123. https://doi.org/10.1021/ct700187z
16. *Jacquemin D., Planchat A., Adamo C., Mennucci B.* // J.of Chemical Theory and Computation. 2012. V. 8. № 7. P. 2359. https://doi.org/10.1021/ct300326f
17. *Jacquemin D., Perpète E.A., Ciofini I., Adamo C.* // Theoretical Chemistry Accounts. 2008. V. 120. № 4–6. P. 405. https://doi.org/10.1007/s00214-008-0424-9
18. *Han J., Liu X., Sun C. et al.* // RSC Advances. 2018. V. 8. № 52. P. 29589. https://doi.org/10.1039/c8ra05812a
19. *Tsai H.-H.G., Sun H.-L.S., Tan C.-J.* // The J. of Physical Chemistry A. 2010. V. 114. № 12. P. 4065. https://doi.org/10.1021/jp100022y
20. *Mahamiya V., Bhattacharyya P., Shukla A.* // ACS Omega. 2022. V. 7. P. 48261. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06373
21. *Rappoport D., Furche F.* // The Journal of Chemical Physics. 2010. V. 133. № 13. P. 134105. https://doi.org/doi:10.1063/1.3484283.
22. *Mera-Adasme R., Xu W.-H., Sundholm D., Mendizabal F.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. V. 18. № 40. P. 27877. https://doi.org/doi:10.1039/c6cp04627d.
23. *Neese F.* // WIREs Comput Mol Sci. 2017. V. 8. № 1. P. e1327. https://doi.org/10.1002/wcms.1327
24. *Allouche A.R.* // J. of Computational Chemistry. 2011. V. 32. P. 174. https://doi.org/10.1002/jcc.21600
25. *Berraud-Pache R., Neese F., Bistoni G., Izsák R.* // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16. № 1. P. 564. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00559
26. *Martin R.L.* // The J. of Chemical Physics. 2003. V. 118. № 11. P. 4775. https://doi.org/10.1063/1.1558471