

УДК 544.18; 544.163.2

ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНОЙ ГРУППЫ НА ВЕЛИЧИНУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ ЦИС- И ТРАНС- ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ АЗОХРОМОФОРОВ. КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРИТЕЛЕ¹

Шалин Н.И., Балакина М.Ю.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
420088, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8
e-mail: shalinnikita@mail.ru*

Азохромофоры (ААВ) традиционно используются в качестве молекулярных источников нелинейно-оптической (НЛО) активности при создании полимерных НЛО материалов. Дополнительные возможности применения азоххромофоров обусловлены тем, что они могут служить для фотопереключения НЛО свойств при помещении в полимерную матрицу. Квантово-химическое прогнозирование свойств цис- и транс-изомеров азоххромофоров способствует реализации этих возможностей.

Расчеты структуры и свойств азоххромофоров с дициановинильной и трициановинильной акцепторными группами (ААВ-DCV и ААВ-TCV, соответственно) проведены методами MP2 и DFT (функционалы плотности ω B97X, M06-2X, CAM-B3LYP). Для учета влияния растворителя использована модель поляризуемого континуума PCM. Расчеты молекулярных поляризуемостей (α и β) проведены методом MP2 и TD-DFT с использованием базисного набора aug-cc-pVDZ'.

На основе сопоставления с данными, полученными методом MP2, показано, что M06-2X позволяет оценить значения α и β азоххромофоров точнее, чем другие два функционала. Транс-изомеры характеризуются значительно большими значениями β по сравнению с цис-изомерами: для ААВ-DCV увеличение двукратное, а для ААВ-TCV – восьмикратное. Замена DCV группы на TCV в транс изомере приводит к увеличению значений β на $\sim 40\%$. Учет влияния растворителя приводит к заметному росту электрических характеристик: в среднем для обоих хромофоров наблюдается двукратное увеличение значений первых гиперполяризуемостей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 32