

2, 3-二呋喃基马来酸酐光致分子开关机理研究

张树东 王传航 唐伟 孙阳 孙宁泽 孙召玉 徐慧

Mechanism of 2, 3-difurylmaleic anhydride photochromic molecular switch

Zhang Shu-Dong Wang Chuan-Hang Tang Wei Sun Yang Sun Ning-Ze Sun Zhao-Yu Xu Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 163101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202039

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202039>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究

Spectral analysis and density functional theory study of tert-butylhydroquinone

物理学报. 2021, 70(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201555>

锑烯吸附金属Li原子的密度泛函研究

Density functional study of metal lithium atom adsorption on antimonene

物理学报. 2019, 68(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181648>

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

Sm³⁺, Sr²⁺共掺杂对CeO₂基电解质性能影响的密度泛函理论+U计算

DFT+U calculation of Sm³⁺ and Sr²⁺ co-doping effect on performance of CeO₂-based electrolyte

物理学报. 2018, 67(8): 088202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172748>

胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>

经式8-羟基喹啉铝的光谱与激发性质密度泛函

Density functional theory calculation of spectrum and excitation properties of mer-Alq₃

物理学报. 2020, 69(2): 023101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191453>

2, 3-二呋喃基马来酸酐光致分子开关机理研究*

张树东[†] 王传航 唐伟 孙阳 孙宁泽 孙召玉 徐慧

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2020 年 12 月 2 日收到; 2021 年 4 月 8 日收到修改稿)

基于第一性原理计算了 2, 3-二呋喃基马来酸酐 (2, 3-difurylmalic anhydride, DFMA) 的光致变色开关机理. 在获得 DFMA 分子开环 (O-DFMA) 和闭环 (C-DFMA) 稳定构型的基础上, 应用微动弹性带 (NEB) 法找到了开环与闭环之间的最小能量路径 (MEP) 及过渡态构型 (TS-DFMA), 得出 O-DFMA 和 C-DFMA 的势垒分别是 24959 cm^{-1} (3.0945 eV) 和 23328 cm^{-1} (2.8923 eV), 预示着 DFMA 分子可能为热稳定双稳态分子. 基于 MEP 曲线 (基态 S_0) 对应的分子构型, 计算了 DFMA 最低 8 个单重激发态的势能曲线, 发现仅第 1 激发态 (S_1 态) 在 TS-DFMA 构型时出现极小值. 结合分子轨道跃迁及其图像, DFMA 分子光致变色的机理为: 1) 闭环→开环: 在 S_1 - S_0 共振跃迁的波长激光作用下, C-DFMA 分子从 S_0 跃迁至 S_1 态, 然后分子沿 S_1 态势能曲线退激发, 在 TS-DFMA 构型处发生从 S_1 态到 S_0 态的交叉跳变回到 O-DFMA 构型, 完成由闭环→开环的开关动作. 这一开关过程中 S_1 态势能曲线单调下降, 预示着开环动作不会有荧光辐射发生; 2) 开环→闭环: 在 S_1 - S_0 共振跃迁的波长激光作用下, O-DFMA 分子从 S_0 跃迁至 S_1 态. 从 O-DFMA 构型到 TS-DFMA 构型, S_1 态势能曲线存在一段相对“平坦”的区域, 仅在接近 TS-DFMA 构型时才明显单调下降. 这意味着 O-DFMA 分子可能需要借助振动激发才能跨越 S_1 这段“平坦”区从而接近到 TS-DFMA 构型, 然后顺着单调下降的 S_1 态势能曲线退激发, 在 TS-DFMA 构型处发生从 S_1 态到 S_0 态的交叉跳变, 完成由开环→闭环的开关动作. 也正因为有起初 S_1 态势能曲线的平坦区, 这一激发开关过程中同时伴有荧光辐射发生. DFMA 分子的光致变色机理预示着其适合制作荧光分子开关.

关键词: 2, 3-二呋喃基马来酸酐, 光致变色机理, 分子开关, 密度泛函计算, 微动弹性带方法, 双稳态

PACS: 31.15.ae, 31.15.es, 31.50.Bc, 31.50.Df, 82.20.Kh

DOI: 10.7498/aps.70.20202039

1 引言

光致分子开关是基于分子的光致变色特性来实现信息传输开关功能的. 具备光致变色特性的化合物应该是一种可逆转换的双稳态分子, 其通过吸收不同波长的光子后发生电子跃迁, 从而实现化合物在二个稳态之间的可逆转换. 自 1988 年日本科学家 Irie 等^[1] 在二苯乙烯基础上首次合成新型光致变色分子二芳基乙烯化合物以来, 二芳基乙烯分子作为最有前途的光致变色、光致开关、光致存储

的有机化合物分子而得到了广泛研究^[1-7]. 二芳基乙烯分子由二个芳香基团和中心乙烯桥组成, 通过引入不同的芳香基团和乙烯桥, 可构筑对称或不对称的功能二芳基乙烯分子开关. 为了获得具备热稳定、抗疲劳和高量子产率等性质的二芳基乙烯分子, 围绕乙烯桥和芳基, 实验上合成了众多的具有开关特性的分子^[8-13]. 对于二芳基马来酸酐化合物, 实验上合成最多的是含苯、噻吩和吡啶的衍生物^[14], 特别是对具有良好光致变色特性的噻吩基马来酸酐分子研究的最多^[15-17], 实验发现, 这些含不同取代基的二芳基马来酸酐化合物在光致变色

* 国家自然科学基金 (批准号: 11705101) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangsd2@126.com

性能上表现类似, 都有良好的热稳定性和抗疲劳性, 但吸收谱有明显差异. 实验上对此类光致变色分子研究主要集中在合成路径、芳基修饰、溶剂效应、吸收光谱以及电子器件的应用研究上, 对于光激发过程中激发态的能态结构、能态转换过程、反应路径等光致变色分子开关机理的理论研究相对较少. 由于芳基与乙烯桥的不同, 需要从不同角度去理解其开关机理^[18–25]. 二芳基乙烯光致变色分子开关中开关的打开与闭合是基于两个芳香环之间的周环反应, 这要求分子整体上应该是扁平的. 为此, 乙烯桥必须选用稳定的环状结构, 如五元环或者六元环, 该结构作为分子整体架构的“稳定器”, 以保证两个芳基“面”与乙烯桥所决定的平面近似“共面”, 即分子整体保持扁平状, 以便实现两个芳基之间发生周环反应, 完成光致开环和闭环动作. 同时, 两个芳基环之间的开环/闭环势必引起整个芳香环整体位移, 要使芳香环“快速”移动, 则芳香环不能太“重”, 这意味着芳香环的延伸可能影响芳香环之间开关动作的高效完成. 基于以上考虑, 本文理论设计了相对较小的二芳基乙烯分子 2, 3-二呋喃基马来酸酐 (2, 3-difurylmalic anhydride, 以下简称 DFMA), 其中马来酸酐部分保证了乙烯桥的“稳定性”, 两个呋喃环相对较“轻”, 利于两个芳香环之间的快速移动, 促进环之间的开关. 通过开环/闭环稳定构型的理论优化, 寻找两稳态之间的最小能量路径, 再结合激发态势能面的计算, 研究 DFMA 分子光致变色开关的机理.

2 理论模型与计算方法

2.1 分子光致变色的机理描述

分子光致变色的机理通常用图 1 所示的势能曲线来描述^[3,8]. 就二芳基乙烯类分子的光致开环/

闭环转换过程, 曲线 1 代表体系从开环构型 A 到闭环构型 B 的基态势能曲线, E_A 和 E_B 分别为其热活化势垒. 按照 Woodward-Hoffman 原理, 含杂环的二芳基乙烯类分子体系有平行和反平行两种构象, 只有反平行的构象能够发生顺旋光环化反应. 顺旋机制要求所涉及的分子构型, 包括开环构型、闭环构型以及构型转换过程中连接两种构型的过渡态, 都应该具有 C_2 对称性. 曲线 2 为构型 A 的激发态势能曲线, 在吸收能量为 $h\nu$ 光子后退激发, 转换为构型 B; 曲线 3 为构型 B 的激发态势能曲线, 在吸收能量为 $h\nu'$ 后退激发转换为构型 A. 该模型虽然简单明了, 但对实际的光致变色分子, 其激发态特征及其随核构型而变化的势能曲线 (或势能面), 仍是变色机理研究的重难点.

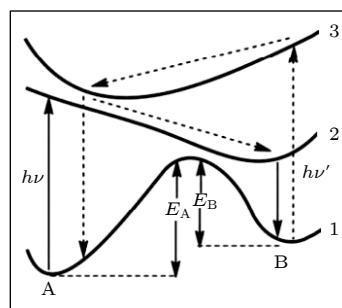


图 1 光致变色机理示意图

Fig. 1. Schematic diagram of photochromic mechanism.

2.2 稳态构型、最小能量路径及激发态结构计算方法

对本文研究的 DFMA 分子, 如图 2 所示, 首先需要确定处于开环 (记作 O-DFMA) 和闭环 (记作 C-DFMA) 时的稳态构型. 在保持原子编号一致的前提下, 分别设置开环和闭环的初始构型, 然后采用密度泛函方法进行稳态构型的优化计算. 首先

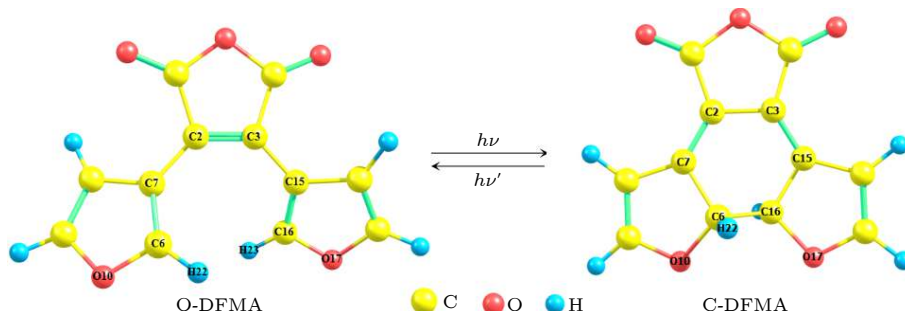


图 2 DFMA 分子的开环和闭环的稳态构型

Fig. 2. Steady-state structures of the open-ring and closed-ring of DFMA molecule.

在 BP/SVP 水平上进行优化和频率分析, 然后在所获得的结构基础上, 加大计算基组为 TZVP 和 def2-TZVP^[26], 并用杂化密度泛函 B3LYP, 再次分别进行构型优化和频率分析, 将获得的 O-DFMA 和 C-DFMA 稳态构型作为后续计算的基础.

为了寻找连接 O-DFMA 和 C-DFMA 之间的最小能量路径 (minimum energy path, MEP), 并找到两稳态之间的过渡态 (TS-DFMA), 以稳态的 O-DFMA 和 C-DFMA 构型为初始构型, 采用微动弹性带 (nudged elastic band, NEB) 方法^[27-28] 进行路径寻找. 在该方法中, 初始路径由一组离散的原子配置 (称为系统映像) 生成和表示, 两稳态之间的分子图像数量由用户指定. 为了获得较高能量分辨率的 MEP 曲线并找到对应过渡态的鞍点, 同时又不加大计算的难度, 经反复尝试, 本文选择内插图像数为 20, 加上两个稳态构型, 最后 MEP 曲线由 22 个分子构型组成.

DFMA 激发态的计算是采用含时密度泛函方法, 在 B3LYP/def2-TZVP 水平上完成的. 为了获得尽可能多的激发态结构信息, 基于 MEP 所对应的 22 个分子图像, 计算每个图像下最低的 8 个单重激发态及其从基态到激发态的跃迁偶极矩, 最后将各激发态能量按照不同分子构型画出曲线, 即得到不同电子激发态的势能曲线, 结合跃迁偶极矩数值, 可用于光致变色分子开关机理的讨论及光吸收效率的分析.

2.3 稳态分子吸收速率的计算方法

分子的电子激发量子效率是光致变色分子开关的关键指标. 本文对两稳态 O-DFMA 和 C-DFMA 的光吸收速率计算是基于量子化分子体系与经典光场相互作用的理论, 采用路径积分近似的方法进行的^[29]. 分子体系在初态 ψ_i 和末态 ψ_f 之间的跃迁速率为

$$k_{if}(\omega) = \frac{4\omega^3 n^2}{3\hbar c^3} |\langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega), \quad (1)$$

其中, ω 为吸收光子频率, $\hat{\mu}$ 为分子偶极矩算符, n 为溶剂的折射率, E_i 和 E_f 分别是初、末态能级. 考虑到各种初态和末态, 则有 ω 频率光子作用下的跃迁速率为

$$k^{\text{obs}} = \int k(\omega) d\omega, \quad k(\omega) = \sum_{i,f} P_i(T) k_{if}(\omega), \quad (2)$$

其中 $P_i(T)$ 是温度为 T 时初态 i 的 Boltzman 分

布, 即:

$$P_i(T) = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i/k_B T}, \quad (3)$$

式中 ε_i 为初态 i 的总振动能, Z 为振动配分函数. 引入 δ 函数的傅里叶变换表示:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt, \quad (4)$$

则 (2) 式变为

$$k(\omega) = \frac{2\omega^2 n^2}{3\pi c^3 Z} \sum_{i,f} e^{-\varepsilon_i/k_B T} \langle \Theta_i | \mu^e | \bar{\Theta}_f \rangle \langle \bar{\Theta}_f | \mu^e | \Theta_i \rangle \times \int e^{i(E_i - E_f - \omega)t} dt, \quad (5)$$

式中 Θ 为振动波函数, μ^e 为电子跃迁偶极矩. 进一步处理, (5) 式可变换为用一个相关函数 $\chi(t)$ 的离散傅里叶变换来表示, 即

$$\begin{aligned} k(\omega) &= \alpha \int \text{Tr}(\mu_e e^{-i\hat{H}\tau} \mu_e e^{-i\hat{H}\tau}) e^{i\Delta E t} e^{-i\omega t} dt \\ &= \alpha \int \chi(t) e^{-i\omega t} dt = 2\alpha \Re \int_0^\infty \chi(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= 2\alpha \Delta t \Re_{\text{DFT}}\{\chi(t)\}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 α 为预设因子, Δt 为时间步长. 相关函数 $\chi(t)$ 可以通过在各时间点 t 的路径积分解析进行计算. 电子偶极矩 μ^e 可展开为核坐标位移 Q 的级数, 即

$$\mu^e(Q) = \mu_0^e + \sum_i \left. \frac{\partial \mu^e}{\partial Q_i} \right|_{Q_i=0} Q_i + \dots, \quad (7)$$

如果计算中 μ^e 选择 (7) 式中的前 2 项, 则意味着考虑电子-振动耦合, 即计算 Herzberg-Teller 效应 (HT 效应).

上述分子动力学计算跃迁速率的过程, 可归结为以下步骤: 1) 读取初、末态的几何构型参数和力常数矩阵 (Hessians); 2) 计算初、末态坐标之间的 Duschinsky 转动矩阵及位移矢量; 3) 计算跃迁偶极矩 μ^e 对坐标的导数 $\frac{\partial \mu^e}{\partial Q_i}$; 4) 计算相关函数 $\chi(t)$; 5) 计算 $\chi(t)$ 的离散傅里叶变换, 即 $\text{DFT}\{\chi(t)\}$; 6) 计算跃迁总速率 $k(\omega)$; 7) 打印输出光谱结果.

本文的所有计算是用 ORCA 程序包^[30-31] (版本 4.2.1) 在计算服务器上完成的.

3 计算结果与讨论

3.1 DFMA 分子开环和闭环的稳态构型

为了整体了解分子的空间结构, 我们选择乙烯

表 1 O-DFMA 和 C-DFMA 分子稳态构型参数
Table 1. Stable state configuration parameters of O-DFMA and C-DFMA.

Methods	Structure	R_{C2-C3}/nm	$R_{O10-O17}/\text{nm}$	$D_{O10-C2-C3-O17}/(^{\circ})$	Total thermal energy (hartree)	Energy difference/ cm^{-1}
BP/SVP	O-DFMA	0.1382	0.5552	20.24	-836.23050	1232
	C-DFMA	0.1450	0.3156	0.92	-836.22488	
B3LYP/TZVP	O-DFMA	0.1359	0.5482	21.33	-836.63680	1815
	C-DFMA	0.1447	0.3153	0.98	-836.62853	
B3LYP/def2-TZVP	O-DFMA	0.1359	0.5480	19.82	-836.68342	2055
	C-DFMA	0.1445	0.3150	0.75	-836.67406	
NEB/def2-SVP	TS-DFMA	0.1380	0.3365	8.45		

桥的键长 (R_{C2-C3})、两个芳香环上 O 原子的距离 ($R_{O10-O17}$) 和两个 O 原子与乙烯桥构成的二面角 ($D_{O10-C2-C3-O17}$) 来近似描述分子结构. 图 2 和表 1 分别给出了优化后的稳态结构及相应的几何参数. 从图 2 可以发现: 开环和闭环稳定构型中作为乙烯桥的马来酸酐环均保持近平面结构, 说明马来酸酐环的确起到了“稳定器”的作用; 两个芳香杂环在 O-DFMA 稳定构型中也各自保持了近平面结构 (参与构成闭环的 H22, H23 除外), 而在 C-DFMA 稳定构型中参与构成闭环的 C6 和 C16 明显偏离杂环平面.

比较开环/闭环的几何结构参数 (如表 1 所示) 发现: 1) 乙烯桥的键长变化不大, 闭环比开环仅拉长了 0.01 nm; 2) 两个芳香环间 O 原子距离 $R_{O10-O17}$ 变化达 0.2 nm 以上, 说明开环/闭环转换时两个芳香环整体有明显位移, 由此可推测, 如果芳香环通过配位延伸, 或者芳香环被其他配体所“定位”, 可能影响开环/闭环的有效转换; 3) 两个 O 原子与乙烯桥构成的二面角 ($D_{O10-C2-C3-O17}$) 变化达到了近似 20° , 说明分子从开环时的整体近似“平面”向闭环转换时, 两个芳香环在相互靠近的同时发生了明显的反式扭转, 根据对 O-DFMA 分子的振动模式的计算发现, 最符合这种扭转的振动模式对应一种分子整体的“骨架”振动, 谐振频率仅为 100 cm^{-1} , 红外谱强度很小 (仅为 0.18, 最强振动模强度达 729), 说明其红外活性不强; 4) 比较总热能 (电子能、零点振动能、常温下的转动和平动能之和), 发现在 3 种计算水平下所得结果都显示 O-DFMA 的能量低于 C-DFMA, 说明开环更稳定, 但开环/闭环的总热能差并不大, B3LYP/def2-TZVP 计算给出的总热能差仅为 2055 cm^{-1} , 预示着 DFMA 分子可能是开环/闭环双稳态分子, 这一点从下面的最小能量路径 (MEP) 计算中

得到了证明.

3.2 O-DFMA 与 C-DFMA 之间最小能量路径

图 3 是采用 NEB 法找到的最小能量路径 (MEP), 即基态 S_0 的势能曲线. 图 3 中横坐标 0 和 21 分别对应于 O-DFMA 和 C-DFMA 的稳态构型, 14 对应 TS-DFMA 构型. 由 MEP 曲线可以得出 O-DFMA 和 C-DFMA 的热活化势垒分别是 24959 cm^{-1} (3.0945 eV) 和 23328 cm^{-1} (2.8923 eV). 考虑到 DFMA 分子的开环/闭环反应是分子骨架的整体变化, 而分子骨架振动模的谐振频率处于分子振动模谐振频率 ($28\text{—}3300 \text{ cm}^{-1}$) 的低频段, 即分子骨架振动的谐振频率远小于热活性势垒, 预示着 O-DFMA 和 C-DFMA 均具有良好的热稳定性, 即 DFMA 可能为热稳定的双稳态分子. 从 NEB 计算中提取出 TS-DFMA (image14) 结构参数 (见表 1) 与开环/闭环稳态结构对比发现, TS 在结构上更接近闭环的稳态构型.

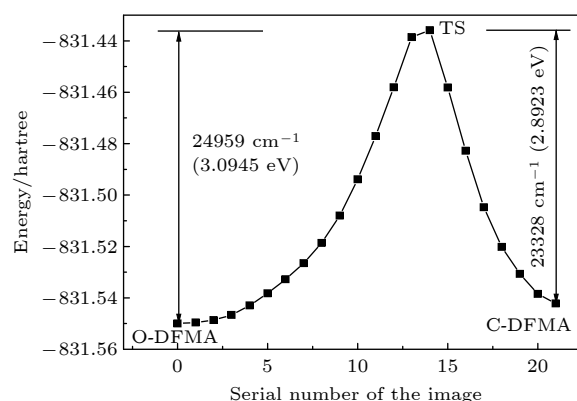


图 3 NEB 法计算的开环/闭环之间的最小能量路径 (MEP)

Fig. 3. Minimum energy path (MEP) between O-DFMA and C-DFMA calculated by NEB method.

3.3 激发态势能曲线

基于 NEB 计算获得的开环与闭环之间最小能量路径上 22 个分子结构, 计算了 8 个单重激发态的势能曲线. 结果见图 4, 在最低的 8 个激发态中, 仅第 1 激发态 S_1 的势能曲线在对应 TS-DFMA 构型时出现极小, 而其余 7 个激发态的势能曲线与基态 S_0 相似, 在 TS 构型处存在势垒. 由此特征可推断, 分子处于 O-DFMA 或 C-DFMA 稳态时, 最有可能实现光致开关的途径是从基态 S_0 到 S_1 态的光吸收, 而其余激发态的光激发不具备这样的可能. 为了了解 S_0 态到 S_1 态的光激发效率, 图 5 给出了 S_0 态到 S_1 态跃迁偶极矩的平方值随 MEP 的变化曲线. 从图 5 可以看出, 处于基态时的双稳态 O-DFMA 和 C-DFMA 到 S_1 态的跃迁偶极矩平方分别是 1.2 arb.units² 和 3.1 arb.units², 说明开环/闭环的激发跃迁均为允许跃迁, 且跃迁偶极矩相对最小能量路径上的其他构型而言数值较大, 意味着

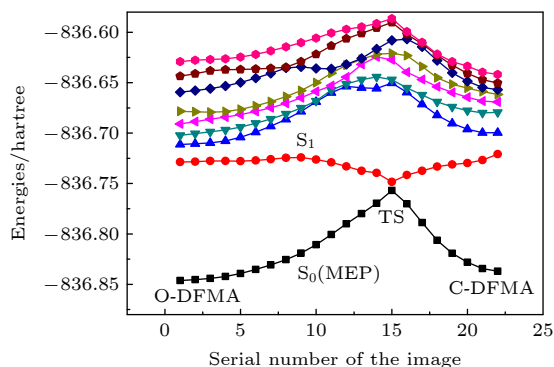


图 4 TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP 水平上计算的 DFMA 分子势能曲线

Fig. 4. DFMA molecular potential energy curves calculated with TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP.

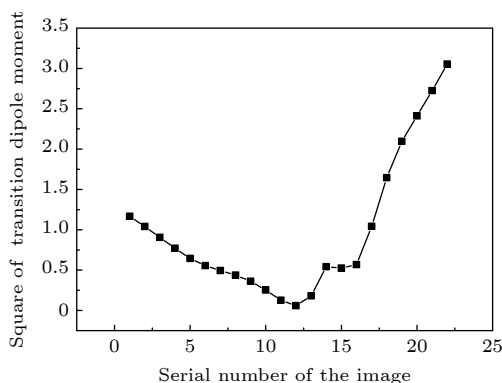


图 5 S_0 态到 S_1 态激发跃迁偶极矩平方随 MEP 的变化

Fig. 5. Square of the transition dipole moment from S_0 to S_1 state along the MEP.

开环和闭环均有相对较高的激发量子效率, 符合作为光致开关分子的基本要求. 从图 4 可知, O-DFMA 和 C-DFMA 向 S_1 态电子激发跃迁的波长分别为 387.4 nm 和 392.4 nm.

3.4 O-DFMA 和 C-DFMA 光致变色开关机理分析

沿着 MEP, 分析基态 S_0 到 S_1 态跃迁所对应的主要分子轨道, 发现该跃迁主要发生在最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间. 为此, 从 MEP 的 22 个分子构型下提取出这 2 个分子轨道的图像. 根据分子轨道的图像特征, 可将 MEP 中的 22 个点大致分为 5 组, 其中 0–11 为开环组, 12–13 为开环→TS 过渡组, 14 为 TS 组, 15–18 为 TS→闭环过渡组, 19–21 为闭环组.

将 O-DFMA, TS 和 C-DFMA 的 HOMO 和 LUMO 的空间分布图与 S_0 态和 S_1 态势能曲线结合来看 (如图 6 所示), 可将开环/闭环的激发及相互转换做如下分析: 1) O-DFMA 时: HOMO 电子主要分布于由乙烯桥和 2 个呋喃环构成的大“C”形 C 链上, 且呈现出由 C6-C7-C2-C3-C15-C16 (见图 2) 构成的 3 个“局域” π 轨道电子的特征; LUMO 电子则主要分布于乙烯桥的马来酸酐环, 也呈现出 2 个局域 π 轨道的特征. 由此可认为, O-DFMA 时的激发过程对应为电子从“C”形环到乙烯桥马来酸酐环的 π - π 跃迁. 2) TS 时: 随着两个芳香环逐渐靠近, HOMO 轨道上的电子逐渐从三个“局域” π 轨道转移至“C”形环上分属原子 C7, C3, C16 的垂直各自所属环的 p 轨道上; 而 LUMO 上电子则从乙烯桥马来酸酐环的 2 个局域 π 轨道也转移至“C”形环上分属 C6, C2, C15 的 p 轨道上. 可见, TS 构型时 HOMO 和 LUMO 上的电子布局恰好是在“C”形环上 6 个 C 原子 p 轨道的交错分布, 所以 HOMO 和 LUMO 的轨道能接近, 这也是 S_0 和 S_1 态势能曲线在 TS 构型时出现“重合”的原因. 3) C-DFMA 时: HOMO 电子主要分布于靠近乙烯桥的分属 2 个呋喃环的“局域” π 轨道上; LUMO 电子则分布于乙烯桥上 C2–C3 之间的局域 π 轨道和芳香环的 C7 和 C15 的 p 轨道上. 可见, 闭环时 C-DFMA 的激发过程仍可认为是一种 π - π 跃迁.

根据上面的分析, 结合图 3 的 MEP 曲线, 可将 DFMA 光致变色开关的机理描述为: 1) C-DFMA 分子在 S_1 - S_0 共振跃迁的波长激光作用下

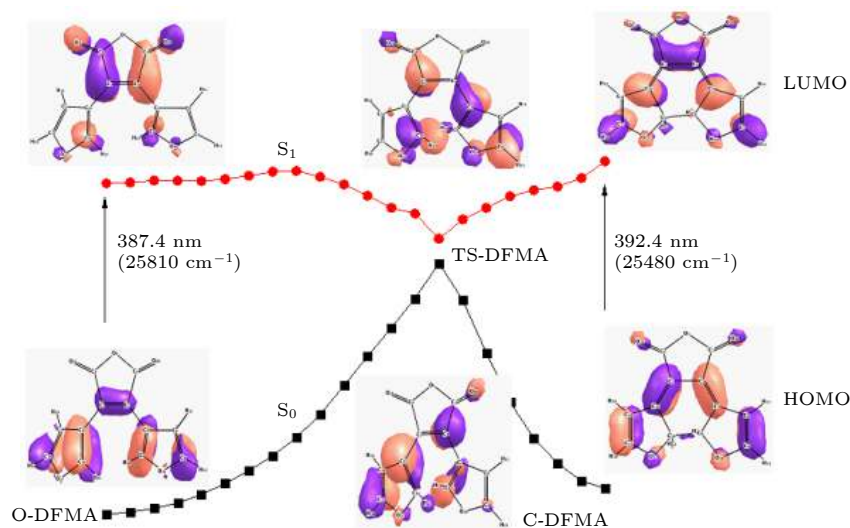


图6 S_0 态和 S_1 态势能曲线, 其中插图为 HOMO 和 LUMO 空间分布图

Fig. 6. Potential energy curves of S_0 state and S_1 state, where the inset is the spatial distribution diagram of HOMO and LUMO.

从 S_0 态跃迁至 S_1 态, 然后分子沿 S_1 态势能曲线退激发, 在 TS-DFMA 构型处发生从 S_1 态到 S_0 态的交叉跳变, 然后回到 O-DFMA 构型, 完成由闭环→开环的开关动作. 因为在这区间 S_1 态势能曲线单调下降, 预示着开环动作很难有荧光辐射发生. 2) O-DFMA 分子在 S_1 - S_0 共振跃迁的波长激光作用下从 S_0 态跃迁至 S_1 态, 由于从 O-DFMA 构型到 TS-DFMA 构型, S_1 态势能曲线存在一个相对“平坦区”, 直到接近 TS-DFMA 构型时, S_1 态的势能曲线才明显单调下降, 这意味着 O-DFMA 分子可能需要借助分子某些模的振动激发才能完成由开环→闭环的开关动作, 同时有荧光辐射发生. 开环到闭环转换完成, 也意味着荧光辐射结束. 所以作为潜在的光致变色荧光分子开关, 荧光的持续时间及强度, 与分子在光激励下完成闭环动作的效率密切相关.

3.5 稳态分子吸收光谱的模拟

为了更细致地了解 O-DFMA 和 C-DFMA 稳态分子从基态 S_0 到第一激发态 S_1 之间的光致吸收效率, 用 ORCA 程序包提供的分子激发态动力学 (ESD) 分析模块模拟计算了 O-DFMA 和 C-DFMA 的吸收光谱 (图 7), 激发态势能面构建选择了垂直梯度 (VG) 模型. 理论上, 吸收强度与实验上的消光系数 ϵ 相对应, 并且取决于光谱线型. 图 7 的模拟是选择了均匀加宽的 Lorentz 线型, 半高全宽 (FWHM) 参数为 100 cm^{-1} . 吸收总速率由

弗兰克-康顿因子决定的强度 (FC 强度) 和电子-振动耦合效应强度 (HT 强度) 之和组成. 但比较发现, HT 强度不到 FC 强度的 1%, 说明电子-振动耦合效应不强, 几乎可以忽略. 由图 7 模拟结果可见, 两稳态分子的最强吸收峰均出现在 S_1 - S_0 电子跃迁的 0-0 带, C-DFMA 的吸收强度峰值大约是 O-DFMA 吸收强度峰值的 5 倍, 再次说明 C-DFMA 具有更高的吸收效率. 和图 6 所示的纯电子跃迁激发能相比, 0-0 带相应的吸收波长明显增大, 分别是 448.37 nm (C-DFMA) 和 442.73 nm (O-DFMA).

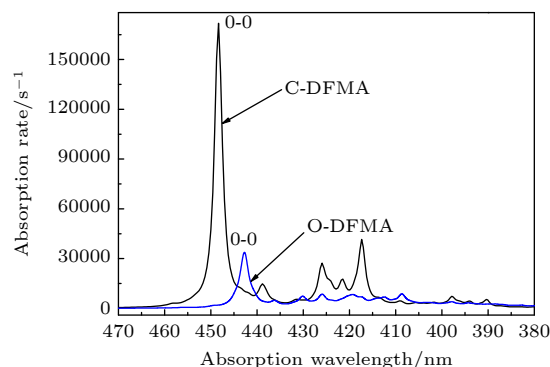


图7 ESD 模拟的 O-DFMA 和 C-DFMA 吸收光谱

Fig. 7. O-DFMA and C-DFMA absorption spectra simulated by ESD.

4 结论

二芳基乙烯分子 2, 3-二呋喃基马来酸酐开环和闭环的势垒分别是 24959 cm^{-1} (3.0945 eV) 和

23328 cm^{-1} (2.8923 eV), 属于双稳态光致开关分子. O-DFMA 的激发波长相对较短 (0-0 带, 442.73 nm), 且激发过程中可能伴随有荧光, 而且分子热激发有助开环到闭环的转换. C-DFMA 的激发波长相对较长 (0-0 带, 448.37 nm), 激发过程中没有荧光发生, 且分子吸收的量子效率较高, 即闭环到开环的转换效率较高. DFMA 光致开关发生在电子基态 S_0 和第 1 激发态 S_1 之间, 两能态的势能曲线在过渡态 (TS) 构型时发生“重合”, 意味着开环/闭环的开关转换发生在 TS 构型处. 由于 S_1 态势能曲线在 O-DFMA 构型到 TS 构型之间相对“平坦”, 说明开环到闭环的转换效率可能不高. 理想的光致分子开关, 可能是 S_0 与 S_1 态势能曲线沿着两态之间的最小能量路径呈现“X”形状, 即 S_0 与 S_1 势能曲线在 TS 处交叉, 且 S_1 曲线从稳态构型到 TS 构型急速下降. 如果 S_1 态沿着最小能量路径存在“平坦区”, 则相应激发过程可能伴随有荧光辐射, 这就解释了为什么有的光致变色分子在闭环过程中有荧光辐射而开环过程中却没有辐射发生的原因.

参考文献

- [1] Irie M, Mohri M 1988 *J. Org. Chem.* **53** 803
- [2] Nakamura S, Irie M 1988 *J. Org. Chem.* **53** 6136
- [3] Hu H B, He T, Tang M J, Peng X F, Deng J G 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2900 (in Chinese) [徐海兵, 何亨, 唐明静, 彭雪峰, 邓建国 2014 科学通报 **59** 2900]
- [4] Irie M, Uchida K 1998 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** 985
- [5] Tian H, Yang S 2004 *Chem. Soc. Rev.* **33** 85
- [6] Qi G S, Xiao J X, Liu R, Jiang P J, She P, Xu D Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **53** 1076 (in Chinese) [齐国生, 肖家曦, 刘嵘, 蒋培军, 余鹏, 徐端颐 2005 物理学报 **53** 1076]
- [7] Sun F, Liu R, Suo Y Q, Niu L L, Fu H Y, Ji W F, Li Z L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 178502 (in Chinese) [孙峰, 刘然, 索雨晴, 牛乐乐, 傅焕俨, 季文芳, 李宗良 2019 物理学报 **68** 178502]
- [8] Irie M 2000 *Chem. Rev.* **100** 1685
- [9] Feringa B L 2001 *Molecular Switches* (Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim)
- [10] Tian H, Wang S 2007 *Chem. Commun.* **8** 781
- [11] Zhang J, Zou Q, Tian H 2013 *Adv. Mater.* **25** 378
- [12] Patel P D, Mikhailov I A, Belfield K D 2009 *Int. J. Quantum Chem.* **109** 3711
- [13] Shoji H, Kobatake S 2013 *Chem. Commun.* **49** 2362
- [14] Mei X, Wang J, Zhou Z, Wu S, Huang L, Lin Z, Ling Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 2135
- [15] Uchida K, Nakayama Y, Irie M 1990 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** 1311
- [16] Nakayama Y, Hayashi K, Irie M 1990 *J. Org. Chem.* **55** 2592
- [17] Nakayama Y, Hayashi K, Irie M 1991 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** 789
- [18] Guo N, Li Y Y, Li Y Z, Liu F Y 2019 *Sci. Sin. Chim.* **49** 1289 (in Chinese) [郭妮, 李苑莹, 李亚珍, 刘峰毅 2019 中国科学化学 **49** 1289]
- [19] Zakharov A V, Gaeva E B, Lvov A G, Metelitsa A V, Shirinian V Z 2017 *J. Org. Chem.* **82** 8651
- [20] Liu Y, Wang Q, Liu Y, Yang X Z 2003 *Chem. Phys. Lett.* **373** 338
- [21] Jacquemin D, Perpète E A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **429** 147
- [22] Isegawa M, Morokuma K 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 4191
- [23] Chen L J, Yao B L, Han J H, Gao P, Chen Y, Wang Y L, Lei M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5571 (in Chinese) [陈利菊, 姚保利, 韩俊鹤, 邵鹏, 陈懿, 王英利, 雷铭 2008 物理学报 **57** 5571]
- [24] Liu R, Bi J J, Xie Z, Yin K K, Wang D Y, Zhang G P, Xiang D, Wang C K, Li Z L 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 054023
- [25] Li Z L, Bi J J, Liu R, Yi X H, Fu H Y, Sun F, Wei M Z, Wang C K 2017 *Chin. Phys. B* **26** 098508
- [26] Weigend F, Ahlrichs R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 3297
- [27] Mills G, Jönsson H, Schenter G 1995 *Surf. Sci.* **324** 305
- [28] Henkelman G, Jönsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [29] de Souza B, Neese F, Izsák R 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 034104
- [30] Neese F 2017 *Comput. Mol. Sci.* **8** e1327
- [31] Neese F, Wimmer F, Becker U 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 224108

Mechanism of 2, 3-difurylmaleic anhydride photochromic molecular switch*

Zhang Shu-Dong[†] Wang Chuan-Hang Tang Wei Sun Yang
Sun Ning-Ze Sun Zhao-Yu Xu Hui

(School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

(Received 2 December 2020; revised manuscript received 8 April 2021)

Abstract

The photochromic switching mechanism of 2,3-difurylmaleic anhydride (DFMA) is investigated by first-principles calculations. Based on the stable structures of the open-ring (O-DFMA) and closed-ring (C-DFMA) of the DFMA, the minimum energy path (MEP) and the configuration of transition states (TS-DFMA) between the O-DFMA and C-DFMA are found by using the nudged elastic band (NEB) method, the potential barriers of O-DFMA and C-DFMA are 24959 cm^{-1} (3.0945 eV) and 23328 cm^{-1} (2.8923 eV), respectively, indicating that the DFMA molecule may be a thermally bistable molecule. Along the molecular configuration corresponding to the MEP curve (i.e. ground state S_0), the potential energy curves of the lowest 8 singlet excited states of DFMA are calculated. Among these energy curves, only the first electronic excited state (i.e. S_1 state) has a minimum value in the transition state (TS-DFMA) configuration. Combined with the molecular orbital transitions and orbital images, the photochromic mechanism of DFMA can be described as follows (1) From C-DFMA to O-DFMA process: under the action of the laser with S_1 - S_0 resonance transition wavelength, the C-DFMA transits from S_0 to S_1 state, and then deactivates along the S_1 potential energy curve, until a cross jumping transition occurs at the TS-DFMA structure from S_1 to S_0 and finally the molecule along the S_0 potential energy curve returns to the O-DFMA configuration, then the switching action from closed-ring to open-ring is completed. The S_1 state potential energy curve drops monotonically in this switching process, implying that there will be no fluorescent radiation in this process. (2) From O-DFMA to C-DFMA process: under the action of the laser with S_1 - S_0 resonance transition wavelength, O-DFMA transits from S_0 to S_1 state. From the O-DFMA to TS-DFMA structure, there is a relatively “flat” area in the potential energy curve of the S_1 state, and it decreases significantly only when it is close to the TS-DFMA. This means that O-DFMA needs to be excited with some vibrational modes to pass through the “flat” region of S_1 and approaching to the TS-DFMA configuration, and then DFMA de-excites from the S_1 state potential energy curve along a monotonic decline and a cross jumping transition from S_1 to S_0 occurs in the TS-DFMA configuration, completing the switching action from open-ring to closed-ring. It is also precisely because of the flat region of the potential energy curve of the initial S_1 state that this excitation and switching process is accompanied by fluorescent radiations. The photochromic mechanism of DFMA indicates that it is suitable for making fluorescent molecular switches.

Keywords: 2, 3-difurylmaleic anhydride, photochromic mechanism, molecular switch, density functional theory, Nudged Elastic Band method, bistable states

PACS: 31.15.ae, 31.15.es, 31.50.Bc, 31.50.Df, 82.20.Kh

DOI: 10.7498/aps.70.20202039

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11705101).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangsd2@126.com