

УДК 535.37:539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И ФОТОХИМИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

© 2006 г. В. Я. Артюхов, О. К. Базыль, Г. В. Майер

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете
634050, Томск, пл. Новособорная, 1

E-mail: artvic@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2005 г.

Представлены возможности пакета квантово-химических программ для исследования физико-химических проблем многоатомных органических соединений. Обсуждаются результаты исследований спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств молекул. Подчеркивается актуальность разработки проблемно-ориентированных моделей для изучения проблем физики и химии молекул.

Решение многих научных и технических задач, в которых объектом исследования или рабочей средой являются электронно-возбужденные молекулы, затруднительно, а зачастую невозможно без понимания связи спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств молекул с их строением. От решения этой фундаментальной проблемы зависит прогресс в таких областях науки и техники, как люминесценция и спектроскопия сложных молекул, фотохимия, радиационная химия, химическая кинетика, фотобиология, создание сред жидкостных лазеров на красителях.

Теоретическое изучение фотоники многоатомных молекул основано на законах спектроскопии и люминесценции, теории электронных переходов и методах квантовой химии (квантовой механики молекул). Для полного и детального теоретического исследования молекулярных фотопроцессов необходимо знание энергетической схемы электронных состояний и вероятностей (констант скоростей) различных процессов: поглощения и излучения света, внутримолекулярного превращения поглощенной энергии (внутренней и интеркомбинационной конверсий), межмолекулярного переноса энергии и фотохимических реакций в каждом электронном состоянии молекулы. Практика теоретического исследования физики и химии молекул показывает необходимость создания специализированных проблемно-ориентированных комплексов программ для излучения определенного круга задач и классов соединений. Для решения задач спектроскопии, люминесценции и фотохимии был создан пакет квантово-химических программ, основой которого является полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с оригинальной спектроскопической параметри-

зацией [1]. Пакет программ позволяет рассчитать следующие характеристики электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул: энергию и природу молекулярных орбиталей, энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, силу осциллятора и поляризацию электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекулы, дипольные моменты в основном и возбужденных состояниях, а также спектры поглощения из возбужденных синглетного и триплетного состояний [2]. Главным отличием данного пакета программ от существующих полуэмпирических и неэмпирических методов является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсий). Пакет программ включает программу расчета молекулярного электростатического потенциала, что позволяет делать оценки протонакцепторных свойств молекул и способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях [3].

Теоретическое квантово-химическое излучение спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств и межмолекулярных взаимодействий – важная составная часть комплексного (экспериментального и теоретического) подхода к решению проблем фотоники органических молекул [4]. Эффективность и практическая ценность разработки квантово-химических методов и моделей для теоретического исследования фотоники многоатомных органических молекул может быть достоверно установлена лишь при длительном использовании их для решения конкретных задач фотоники молекул. Отметим, что пакет

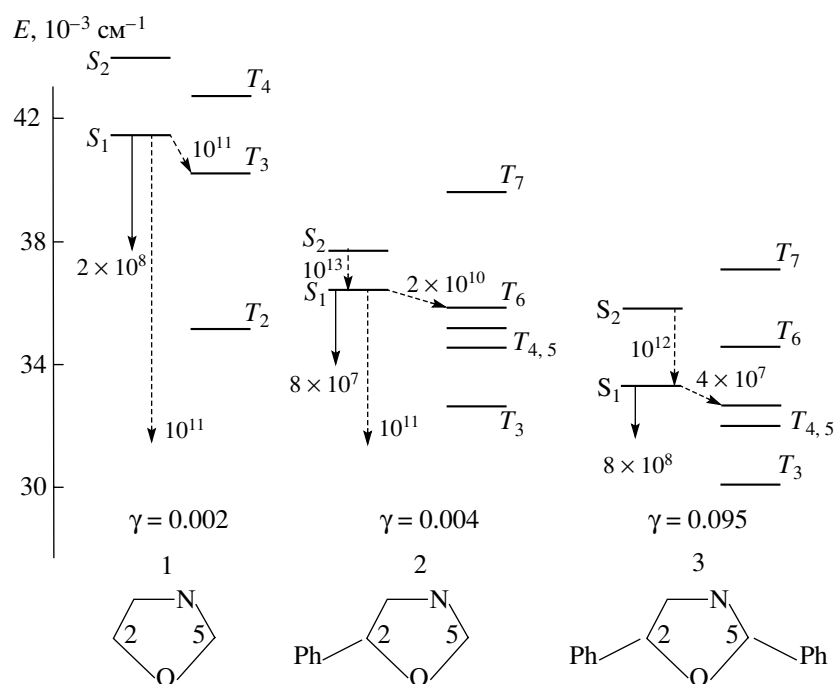


Рис. 1. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний и фотопроцессов молекул оксазола (1), 2-фенилоксазола (2) и 2,5-дифенилоксазола (3); γ -рассчитанный квантовый выход флуоресценции.

программ совершенствовался за счет создания новых и модернизации старых программ.

В настоящей статье приведены примеры успешного использования пакет квантово-химических программ для решения задач фотоники ароматических и гетероциклических соединений.

ФОТОФИЗИКА МОЛЕКУЛ

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства органических соединений

Актуальность исследования фотоники многоатомных органических молекул резко возросла с началом использования таких молекул для создания лазерных сред. Несмотря на то, что еще в 1971 году [5], учитывая связь электронно-колебательных уровней энергии с химическим строением молекулы и вероятностями переходов между ними, были сформулированы основные принципы создания новых активных сред, возможность реализации этих принципов требовала математического моделирования молекулярных структур на основе современных методов квантовой химии и теории электронных переходов в молекуле. Только квантово-химические расчеты позволяют определить положение и природу возбужденных электронных состояний, в том числе и не наблюдаемых в спектроскопических экспериментах.

Проиллюстрируем возможности квантово-химического подхода к интерпретации спектрально-люминесцентных свойств многоатомных мо-

лекул на примере оксазола и его фенилзамещенные (рис. 1).

Незамещенная молекула оксазола в спектре поглощения имеет полосу средней интенсивности ($\epsilon_{\max} = 4000$ л моль⁻¹ см⁻¹) и не флуоресцирует [6]. Согласно расчету, длинноволновая полоса в спектре поглощения оксазола образована двумя электронными переходами различной интенсивности и орбитальной природы, а отсутствие флуоресценции (несмотря на большую величину радиационной константы) объясняется эффективной синглет-триплетной конверсией $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_3(n\pi^*)$, на три порядка превышающей вероятность процесса излучательного распада флуоресцентного состояния (рис. 1, молекула 1). Замещение оксазольного цикла фенильным радикалом во втором положении не приводит к заметному увеличению флуоресцентной способности 2-фенилоксазола. Причина заключается в высокой вероятности безызлучательной дезактивации флуоресцентного состояния по каналу $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_7(\pi\sigma^*)$ (рис. 1, молекула 2). Замещение оксазольного кольца двумя фенильными радикалами в положениях 2 и 5 качественно меняет спектрально-люминесцентные свойства молекулы. Изменения в энергиях и относительном расположении синглетных и триплетных состояний различной орбитальной природы приводят к тому, что дезактивация флуоресцентного состояния $S_1(\pi\pi^*)$ безызлучательным путем становится малоэффективной, и молекула не только флуоресцирует с высоким квантовым

выходом, но и является хорошим лазерным красителем (рис. 1, молекула 3) [6]. Отметим, что в ходе исследований впервые была создана программа расчета матричных элементов спин-орбитального взаимодействия для оценки константы скорости интеркомбинационной конверсии между состояниями $\pi\pi^*$ -типа ($S(\pi\pi^*) \rightarrow T(\pi\pi^*)$).

Таким образом, проведенные в 1980-е годы исследования спектрально-люминесцентных и генерационных свойств нескольких классов органических соединений позволили сформулировать прогностический подход к разработке и созданию новых активных сред на основе многоатомных органических соединений. Последнее помогло при выборе соединений для активных сред лазеров на красителях, способных эффективно генерировать излучение в широком спектральном диапазоне. Результаты этих исследований обобщены в монографии [7].

Перенос энергии электронного возбуждения

Под переносом энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) в бимолекулярной системе понимается явление, при котором первично возбужденная молекула, донор энергии (Д), в результате взаимодействия с другой молекулой, акцептором энергии (А), безызлучательно переходит в основное состояние (тушение флуоресценции), при этом одновременно молекула А переходит в возбужденное состояние (сенсбилизация). Традиционно при изучении ПЭЭВ использовалась теория Фёрстера-Декстера [8]. Несмотря на то, что эта теория не создана для описания переноса энергии между химически связанными молекулами Д и А в бихромофоре, она широко применяется для таких систем. Заметим, что именно бихромофоры представляют большой интерес для практики, так как в этом случае обычно нет проблем с концентрационным тушением люминесценции. В лазерных средах на основе молекул органических соединений использование бихромофоров перспективно для решения ряда задач: более полного использования широкого спектра излучения при ламповой накачке, тушения триплетных состояний, повышения фотостабильности. К началу наших работ отсутствовали квантово-химические исследования бихромофорных молекулярных систем и теоретические оценки фотопроцессов в них.

В качестве объектов исследования были выбраны бихромофоры, составленные на основе молекул нафталина, антрацена, кумарина 120, паратерфенила, бензофенона и карбазола, и бимолекулярные системы, состоящих из молекул донора и акцептора энергии. Молекулы выбраны с учетом следующих обстоятельств: они хорошо изучены экспериментально и теоретически, что обеспечивает возможность сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными;

имеют различные излучательные свойства, различное электронное и химическое строение. С самого начала исследований было решено игнорировать “бихромофорную” особенность соединений и применить для исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул нашу “стандартную” методику. Бимолекулярные системы рассматривались в модели “супермолекулы”.

В итоге были рассчитаны энергетические схемы электронно-возбужденных состояний бихромофоров и бимолекулярных систем и дана теоретическая интерпретация их электронных спектров; проведены численные оценки величин констант скоростей фотофизических процессов в бихромофорных системах; рассчитано и проанализировано распределение электронной плотности в различных электронных состояниях исследованных молекул.

В ходе исследований была разработана квантово-химическая модель изучения орбитальной природы и пространственной локализации электронных состояний и особенностей протекания фотопроцессов в таких системах. Исследованы особенности механизмов синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии. В рамках предложенной модели изучена зависимость константы скорости переноса энергии от взаимной ориентации и расстояния между донором и акцептором энергии.

Установлено, что необходимым условием осуществления межмолекулярного (межхромофорного) фотопроцесса является делокализация волновых функций электронных состояний, участвующих в фотопроцессе, которая возникает в результате межмолекулярного взаимодействия компонент (фрагментов) системы. Анализ фотофизических процессов, происходящих в таких молекулах и системах после поглощения фотона, показал, что безызлучательный межмолекулярный перенос энергии осуществляется либо как внутренняя, либо как интеркомбинационная конверсия [2, 9–12]. Таким образом, было показано, что межмолекулярные фотопроцессы по своей природе (по типу взаимодействия, инициирующего электронный переход) не отличаются от внутримолекулярных фотопроцессов. Это означает, что для описания электронных переходов в молекулярных системах можно применять хорошо развитую современную теорию электронных переходов в многоатомных молекулах и соответственно квантово-химические методики оценки констант скоростей фотопроцессов. В ходе выполнения исследований ПЭЭВ впервые была создана программа для оценки константы скорости внутренней конверсии.

Физически механизм осуществления межмолекулярных фотопроцессов реализуется по механизму “заимствования”. Матричный элемент для

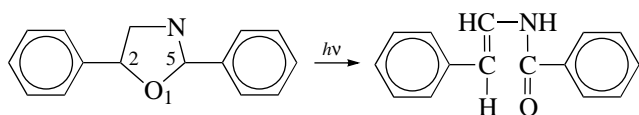


Рис. 2. Схема фотораскрытия оксазольного цикла молекулы PPO.

такого фотопроцесса является производением матричного элемента межмолекулярного взаимодействия по электронным функциям разных компонентов системы и матричного элемента оператора фотофизического процесса по электронным функциям одного компонента системы. Межмолекулярное взаимодействие компонентов системы обеспечивает необходимое условие для реализации межмолекулярных фотопроцессов, но оно само по себе не инициирует электронный переход. Последний реализуется взаимодействием, которому соответствует оператор фотофизического процесса. Аналогом описанного механизма является механизм формирования фосфоресценции многоатомных молекул, при котором интенсивность радиационного $T_1 \rightarrow S_0$ -перехода “заимствуется” из интенсивностей радиационных $S_n \rightarrow S_0$ -переходов за счет смешивания состояний разной мультиплетности оператором спин-орбитального взаимодействия $S_n \rightarrow T_1$ [12].

Результаты и выводы исследования переноса энергии в органических молекулах и системах хорошо согласуются с данными [8].

ФОТОХИМИЯ МОЛЕКУЛ

Важной областью применения пакета программ является исследование первичных стадий фотохимических превращений, например, исследование фотореакции разрыва одиночных связей в многоатомных молекулах. Применение методов квантовой химии для исследования фотореакций долгое время ограничивалось в основном чи-

Заселенности связей (P_{AB}) и величины минимумов МЭСП (U) на атоме азота оксазольного цикла в различных электронных состояниях

Молекула	Состояние	P_{AB}, e		$U(N_{окс}),$ кДж/моль
		O ₁ -C ₂	O ₁ -C ₅	
PPO	S_0	0.707	0.704	-187
	$S_1(\pi\pi)$	0.685	0.660	-160
	$S(\pi\sigma CO)$	0.296	0.200	-325
PPO + H ⁺	S_0	0.703	0.731	
	$S_1(\pi\pi)$	0.670	0.659	
	$S(\pi\sigma CO)$	-0.033	0.471	

сто химическими превращениями и не рассматривалась взаимная конкуренция фотопроцессов. С точки зрения теоретической химии реакционная способность химических соединений анализируется в двух аспектах: термодинамическом (химическое равновесие, состав продуктов реакции) и кинетическом (вероятность, скорость превращения реагентов). Из такого разделения ясно, что термодинамическое рассмотрение связано со стационарными состояниями, кинетическое – с явлениями, зависящими от времени. При протекании фотохимической реакции добавляется еще одна нестационарность, связанная с тем, что реакция происходит в возбужденной молекуле [13]. Однако, благодаря развитию техники высокого временного разрешения, позволившей проводить исследование кинетики различных фотореакций и спектрально-люминесцентных характеристик короткоживущих продуктов реакции, появились экспериментальные данные, в которых был однозначно установлен механизм первичных стадий фотореакций, что необходимо для апробирования теоретических подходов. Нами была поставлена задача разработки квантово-химической модели изучения диссоциации одиночных химических связей в возбужденной молекуле.

Для изучения реакции фоторазрыва связей был разработан подход, основные положения которого формулируются следующим образом [2, 14].

1. Разрыв химической связи может происходить только с участием σ -электронов, т.е. преимущественно в состояниях $\sigma\sigma^*$ -, $\sigma\pi^*$ -, $\pi\sigma^*$ -типа.

2. Вероятность разрыва данной связи в данном возбужденном состоянии определяется степенью локализации энергии электронного возбуждения на этой связи, а также снижением прочности разрываемой связи в фотодиссоциативном состоянии. Прочность (энергия) связи полагалась пропорциональной электронной плотности (заселенности) на связи.

3. Фотодиссоциативному состоянию соответствует потенциальная кривая отталкивания, основному состоянию – потенциал Морзе.

4. В отсутствие возможности прямого возбуждения фотодиссоциативного состояния должна существовать возможность заселения его посредством внутримолекулярных фотофизических процессов или путем многоступенчатого поглощения.

В качестве примера рассмотрим фотопревращения молекулы 2,5-дифенилоксазола (PPO) [15]. Экспериментальные исследования показали, что при возбуждении в интенсивную длинноволновую полосу поглощения молекулы в водородсодержащей среде (полистирольная матрица или раствор этанола) происходит реакция раскрытия оксазольного цикла с образованием связей NH, CO и CH (рис. 2) [16].

Результаты расчета показали, что энергия возбужденных синглетного и триплетного состояний, в которых на связях СО (связи 1–2 и 1–5) локализуется большая часть поглощенной энергии, превышает 50000 см^{-1} и они не возбуждаются при поглощении кванта света с длиной волны более 200 нм. Этот факт исключает из рассмотрения возможность разрыва связи по механизму прямой диссоциации. Анализ результатов расчета заселенностей связей СО оксазольного фрагмента в различных электронно-возбужденных состояниях (таблица) дал следующие результаты. В основном состоянии заселенности этих связей близки, что может свидетельствовать об их одинаковой прочности. Возбуждение в состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ практически не ослабляет обе связи и соответственно не приводит к их разрыву. Возбуждение в состоянии, локализованное на связях СО (состояния $\pi\sigma_{\text{OC}}$ -типа), ослабляет их. Важно отметить, что расчет изолированной молекулы дает наибольшее ослабление для связи 1–5, а не связи 1–2, как это следует из эксперимента [16].

Расчет молекулярного электростатического потенциала молекулы РРО показал, что взаимодействие молекул с протонами среды наиболее эффективно происходит по атому азота. Присоединение протона к оксазольному циклу РРО принципиальным образом меняет заселенность связей 1–2 и 1–5 в состояниях $\pi\sigma_{\text{OC}}$ -типа. Протонирование упрочняет связи 1–5 и резко снижает прочность связи 1–2, что соответствует эксперименту. Заметим, что в состояниях S_0 и $S_1(\pi\pi^*)$ заселенности связей СО под влиянием протонирования практически не меняются. На рис. 3 приведены потенциальные кривые основного и некоторых электронно-возбужденных состояний. В качестве координаты реакции взяты изменения равновесной длины связей 1–2 или 1–5. Из вида потенциальных кривых следует, что ослабление связи 1–2 или 1–5 молекулы РРО в состояниях $S_1(\pi\pi^*)$ и $S(\pi\sigma_{\text{OC}})$ не приводит к фотолизу, поскольку этим состояниям соответствуют кривые связывания. Для протонированной формы РРО потенциальные кривые при варьировании длины связи 1–5 также имеют минимум и только при использовании в качестве координаты реакции длины связи 1–2 возбужденному состоянию, локализованному на этой связи, соответствует кривая распада.

Таким образом, понижение заселенности связи 1–2 в синглетном и триплетном состояниях ($\pi\sigma_{\text{OC}}$ -типа, отталкивательный характер состояний этого типа приводят к выводу, что раскрытие оксазольного цикла наиболее вероятно путем разрыва связи 1–2.

Анализ констант скоростей безызлучательных процессов, заселяющих фотодиссоциативные состояния $S(\pi\sigma_{\text{OC}})$ и $T(\pi\sigma_{\text{OC}})$, позволяет предположить, что наиболее вероятен этот процесс в

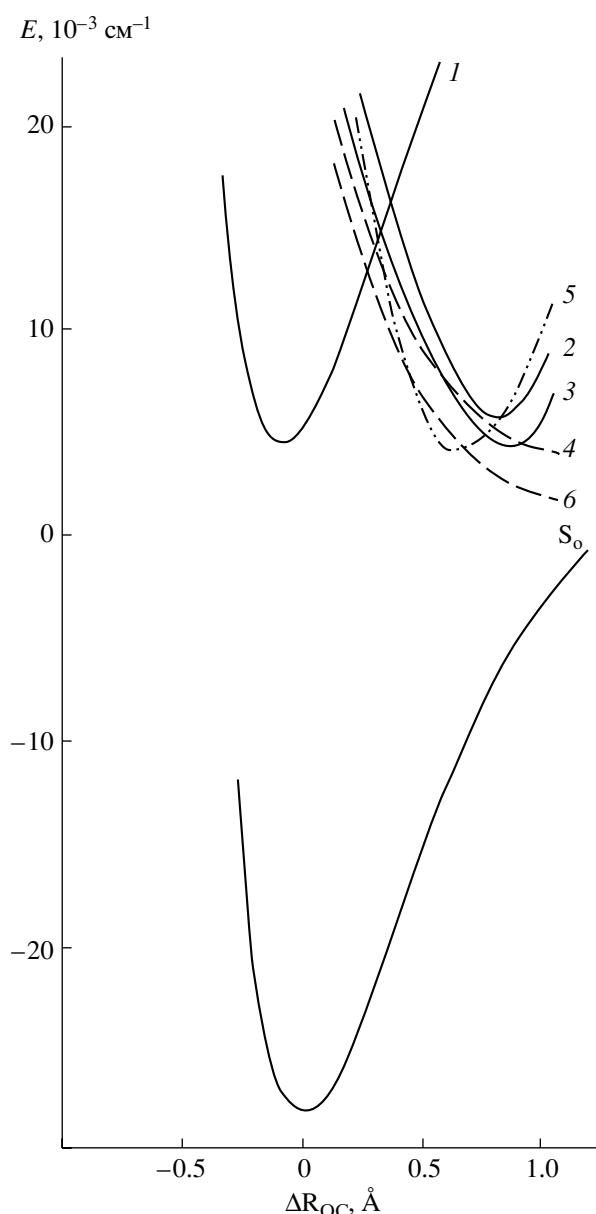


Рис. 3. Потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний молекулы РРО (1–3) и ее протонированной формы (4–6) при различных координатах реакции (ΔR_{OC}): 1 – состояние $S_1(\pi\pi^*)$, $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_2}$; 2, 3 – состояние $S(\pi\sigma_{\text{CO}}^*)$, $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_2}$ (2) и $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_5}$ (3); 4, 5 – состояние $S(\pi\sigma_{\text{CO}}^*)$, $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_2}$ (4) и $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_5}$ (5); 6 – состояние $T(\pi\sigma_{\text{CO}}^*)$, $\Delta R_{\text{O}_1-\text{C}_2}$.

триплетном фотодиссоциативном состоянии, поскольку заселение триплетного фотодиссоциативного состояния происходит эффективнее, чем аналогичного синглетного состояния.

Итак, результаты квантово-химических расчетов и основанный на них подход к исследованию фоторазрыва химических связей в многоатомных

молекулах позволили определить орбитальную природу, энергию и вероятность заселения фотодиссоциативного состояния, механизм первичной стадии фотореакции, роль протонодонорной среды.

Изложенная методика исследования фотодиссоциации многоатомных молекул была применена к большому числу молекул различных классов: дифенилдисульфиды [17], флорнафталины [18], кумарина и карбостирила [19], производных фенола [20, 21]. Отметим, что исследованные фотореакции относятся к радикальному типу с образованием (на первой стадии) нейтральных продуктов. При теоретическом изучении молекулярных систем, особенно в растворах, существенной трудностью является отсутствие достаточно достоверных данных по пространственной структуре таких систем (например, в первой координационной оболочке исследуемой молекулы). Это создает серьезные препятствия при изучении реакций ионного типа. Тем не менее, мы полагаем, что разработка моделей систем, рассчитанные спектрально-люминесцентные и фотохимические характеристики которых наиболее полно согласуются с набором соответствующих экспериментальных данных, поможет в преодолении указанной трудности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты, на наш взгляд, убедительно свидетельствуют об актуальности разработки проблемно-ориентированных моделей и подходов для изучения фотоники многоатомных органических молекул. Такие модели должны содержать не столько сам квантово-химический метод расчета, сколько структурные особенности молекулярной системы, четко сформулированные исходные положения, последовательность и средства выполнения этапов исследования [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
2. *Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В.* Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1997.
3. *Артюхов В.Я.* // Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 418.
4. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1967.
5. *Борисевич Н.А., Грузинский В.В.* Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Минск: Ин-т физики АН БССР, 1971. С. 81.
6. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976.
7. *Майер Г.В.* Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992.
8. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1977.
9. *Артюхов В.Я., Майер Г.В.* // Журн. структ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1143.
10. *Артюхов В.Я., Майер Г.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. № 2. С. 172.
11. *Артюхов В.Я., Майер Г.В.* // Физическая мысль России. 2002. Т. 1/2. С. 110.
12. *Артюхов В.Я., Майер Г.В.* // Из. Междунар. акад. наук высшей школы. 2004. № 2(28). С. 119.
13. *Барлтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
14. *Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я.* // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 308.
15. *Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я.* // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 165.
16. *Кривошеев Я.В., Сеницкая И.П., Файзи Н.Х., Плотников В.Г.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 714.
17. *Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 1371.
18. *Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я., Харитоновна С.В.* // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 297.
19. *Артюхов В.Я., Базыль О.К., Майер Г.В., Николаев С.В.* // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 4. С. 285.
20. *Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В.* // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 1. С. 36.
21. *Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В., Соколова И.В.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 1. С. 36.
22. *Грибов Л.А.* От теории спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001.