

УДК 539.194.01

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ ЦЕПОЧЕЧНОГО СТРОЕНИЯ

Майер Г. В., Галеева А. И.

На основе расчетов спин-орбитального взаимодействия в различных конформациях молекулы 2,5-дифенилоксадиазола показано, что для электронно-возбужденных состояний гетероароматических молекул характерна более плоская, чем в основном состоянии, ядерная конфигурация.

Данные о величине спин-орбитального взаимодействия синглетных и триплетных состояний имеют первостепенное значение для оценки эффективности процессов интеркомбинационной конверсии в молекулах органических соединений и важны при анализе путей фотохимических реакций.

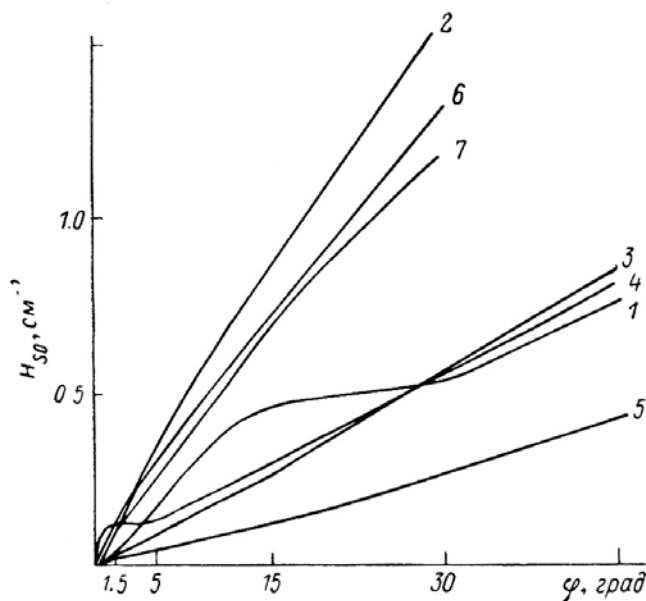
В общем виде оператор спин-орбитального взаимодействия H_{SO} является суммой одноэлектронного $H_{SO}(1)$ и двухэлектронного $H_{SO}(1, 2)$ операторов [1]. Ненулевые значения матричных элементов H_{SO} для $\pi\pi^*$ -состояний в плоских молекулах достигаются при учете оператора $H_{SO}(1, 2)$ и двух- и трехцентровых интегралов с оператором $H_{SO}(1)$ [1-4]. Таким образом, в одноэлектронном одноцентровом приближении (когда при вычислении спин-орбитального взаимодействия ограничиваются вычислением только одноцентровых интегралов с оператором $H_{SO}(1)$) матричные элементы вида $\langle S_{\pi\pi} | H_{SO} | T_{\pi\pi} \rangle$ в плоских молекулах равны нулю. В то же время одноэлектронное одноцентровое приближение хорошо применимо для вычисления спин-орбитального взаимодействия между состояниями $\pi\pi^*$ и $\sigma\pi^*$, $n\pi^*$, $\pi\sigma^*$, между $\sigma\sigma^*$ и $\sigma\pi^*$, $\sigma\pi^*$, $n\pi^*$, $\pi\sigma^*$ и т. п. Следует отметить, что к электронно-возбужденным состояниям $\pi\pi^*$ -типа в плоских системах всегда примешиваются $\sigma\sigma^*$ -состояния такой же, как и у $\pi\pi^*$ -состояний, симметрии. В такой ситуации в плоских молекулах уже в одноцентровом приближении возникает ненулевое спин-орбитальное взаимодействие между такими $\pi\pi^*$ -состояниями (с примесью $\sigma\sigma^*$). Расчеты показывают, что для исследованных молекул 2,5-дифенилоксадиазола (PPD), 2,5-дифенилоксазола (PPO), 1,4-ди-(5-фенилоксазолил-2)бензола (POPOP) величина матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия с учетом $\sigma\sigma^*$ -состояний не превышает 10^{-3} см⁻¹, и такие взаимодействия не являются определяющими в процессах интеркомбинационной конверсии.

Одноэлектронное одноцентровое приближение целесообразно применять для оценки спин-орбитального взаимодействия в неплоских молекулах; в частности, в [4] показано, что взаимодействие состояний, коррелирующих с $\pi\pi^*$ -состояниями плоской конфигурации молекулы, увеличивается при отклонении молекулярной геометрии от плоской. Анализ влияния неплоскостности молекулярной структуры на величину спин-орбитального взаимодействия особенно важен для ароматических и гетероароматических молекул цепочечного строения, в которых молекулярные фрагменты связаны одиночными С—С-связями. Отличительной особенностью таких молекул является неплоское строение в основном электронном состоянии, однако в электронно-возбужденном состоянии наиболее вероятный путь конфигурационной перестройки может заключаться в уплощении ядерной конфигурации [5]; при этом процессы излучательного и безызлучательного распада осуществляются из таких квазиплоских

конфигураций. В связи с этим представляет интерес установление детальных зависимостей влияния непланарности молекулярной структуры на величину спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ -состояний.

При этом преследуются две цели. Во-первых, в современной теории процессов интеркомбинационной конверсии принято, что величина спин-орбитального взаимодействия $\pi\pi^*$ -состояний в плоских системах составляет $\sim 0.3 \text{ см}^{-1}$ [4], и поэтому важно установить, к какому конкретному изменению этой величины может привести неплоское строение. Во-вторых, получение зависимостей величины спин-орбитального взаимодействия от параметров, характеризующих непланарность молекулярной структуры, позволит, как будет показано далее, получить данные о характере конфигурационной перестройки в электронно-возбужденном состоянии молекул цепочечного строения.

Составленная программа расчета матричных элементов H_{S_0} в одноэлектронном одноцентровом приближении состыкована с программой, реализующей квантово-химический метод ЧПДП/С/[6]; матричные элементы H_{S_0} вычислялись



Угловая зависимость спин-орбитального взаимодействия S_1 ($\pi\pi^*$)- и T_i ($\pi\pi^*$)-состояний ($i=1, 2, \dots, 7$) молекулы PPD.

по формулам [3] (приведена формула для z -компоненты триплетного состояния, формулы для x - и y -компонент получаются циклической перестановкой индексов x, y, z)

$$\langle S_{\pi\pi} | H_{S_0} | T_{\pi\pi}^{(z)} \rangle = \frac{i}{2} \sum_A \xi_A \left\{ \sum_{i \rightarrow k} \sum_{j \rightarrow l} A_{ik} B_{jk} \times \right. \\ \left. \times (C_{xi} C_{yj} - C_{xj} C_{yi}) + \sum_{i \rightarrow k} \sum_{i \rightarrow l} A_{ik} B_{il} (C_{xk} C_{yl} - C_{xl} C_{yk}) \right\}, \quad (1)$$

где ξ_A — константа спин-орбитального взаимодействия, выбранная для атомов C, N и O соответственно 28, 70 и 152 см^{-1} [7]; A_{ik} и B_{jk} — коэффициенты разложения волновых функций S - и T -состояний по конфигурациям $|i \rightarrow k\rangle$ и $|j \rightarrow l\rangle$; i, k, j и l — молекулярные орбитали; $C_{\mu p}$ — коэффициент разложения p -й молекулярной орбитали по атомным $2P_{\mu}$ -орбиталям ($\mu=x, y, z$); суммирование в (1) ведется по всем атомам и конфигурациям.

На рисунке изображены расчетные зависимости от угла закручивания (φ) фенильных фрагментов относительно плоскости гетероцикла величин матричных элементов H_{S_0} для S_1 ($\pi\pi^*$)-состояний и нижележащих 7 T ($\pi\pi^*$)-состояний молекулы 2,5-дифенилоксиадиазола. Из эксперимента известно, что в S_0 -состоянии молекула PPD не является плоской, угол $\varphi=42^\circ$ [8]. Имеются теоретические [9] и экспериментальные [10] данные о том, что в равновесном электронно-возбужденном S_1 -состоянии геометрия этой молекулы близка

к плоской. Выводы [9, 10] основаны на анализе спектральных проявлений конфигурационных перестроек: резком нарушении зеркальной симметрии спектров поглощения и обычной флуоресценции и значительном изменении констант радиационного распада переходов $S_n \rightarrow S_0$ по сравнению с таковыми, вычисленными из спектров поглощения $S_0 \rightarrow S_n$.

Рассмотрение зависимостей, изображенных на рисунке, позволяет обратить внимание на новый аспект проблемы конфигурационных перестроек в молекулах цепочечного строения: если бы не происходило изменения геометрии молекулы PPD в S_1 -состоянии, т. е. процессы дезактивации осуществлялись бы из закрученной конфигурации, то в этом случае реализовалось бы достаточно эффективное спин-орбитальное взаимодействие S_1 -состояний и нижележащих T -состояний, обусловленное появлением одноцентровых интегралов с оператором H_{S_0} (1). При этом, если в случае плоских конфигураций квадрат матричного элемента H_{S_0} между состояниями $\pi\pi^*$ -типа составляет $V \approx 0.1 \text{ см}^{-2}$, что соответствует значению константы скорости (k_{st}) интеркомбинационной конверсии $\sim 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ [4], то полученные расчетные значения в молекуле PPD достигают при $\varphi \approx 45^\circ$ величины 3—4 см^{-2} , что соответствует значению $k_{st} \geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$. В такой ситуации значение квантового выхода флуоресценции (γ) молекулы PPD даже в конденсированной фазе не превышало бы ~ 0.1 , в то время как экспериментальная величина γ составляет 0.84 [11]. Из этого ясно, что в реальной ситуации процессы дезактивации S_1 -состояния PPD осуществляются в значительно более плоской конфигурации. В частности, из зависимостей, приведенных на рисунке, следует, что значение k_{st} , приводящее к значению γ , близкому к экспериментальному, достигается при $\varphi \leq 5^\circ$. Аналогичные результаты получены и для других молекул этого класса 2,5-дифениллоксазола и РОРОР. Таким образом, расчеты спин-орбитального взаимодействия в различных конформациях являются дополнительным теоретическим подтверждением механизма конфигурационной перестройки, заключающейся в значительном уплощении ядерной конфигурации молекул цепочечного строения в электронно-возбужденном состоянии.

Из проведенных расчетов следует, что отклонение конформации молекул цепочечного строения от плоской в угловом интервале $0 - 5^\circ$ не приводит к принципиальному изменению величины $V \approx 0.3 \text{ см}^{-1}$, что позволяет при оценке значений k_{st} в таких ситуациях использовать принятый теоретический подход [4].

Литература

- [1] Мак-Глинн С., Адзуми Г., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972.
- [2] Намека Н., Oosterhoof L. // Mol. Phys. 1958. V. 1. P. 364.
- [3] Майер Г. В., Артюхов В. Я. // Деп. в ВИНТИ 18.08.86. № 5830-В66 деп.
- [4] Плотников В. Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 327.
- [5] Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск, 1984.
- [6] Артюхов В. Я., Галеева А. И. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 11. С. 96.
- [7] Турро Н. Молекулярная фотохимия. М., 1974.
- [8] Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. // Высокомолекулярные соединения. Б. Краткие сообщения. 1983. Т. 25. № 1. С. 38.
- [9] Галеева А. И., Майер Г. В. // Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах. X Сибирское совещание по спектроскопии: Тез. докл. Томск, 1981. С. 244.
- [10] Любимцев В. А., Ермолаев В. Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. В. 4. С. 766.
- [11] Bergman I. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. Ac. Press, 1971.

Поступило в Редакцию 6 февраля 1987 г.
В окончательной редакции 12 мая 1989 г.