На правах рукописи

Синельников Александр Николаевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОДАМИНА Б И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОМЕТЕНА

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в отделении фотоники молекул Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Артюхов Виктор Яковлевич

Официальные оппоненты:

Полещук Олег Хемович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный педагогический университет», кафедра органической химии, заведующий кафедрой

Кобзев Геннадий Игоревич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет», кафедра химии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка, Московская обл.)

Защита состоится 17 октября 2013 г. в 14 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634040, Томск, пр. Ленина, 36 (корпус № 6, аудитория 212).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан 12 сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Мальков Виктор Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования заключается в том, что решение многих фундаментальных и прикладных задач, в которых объектами исследования являются растворы молекул органических красителей, требует понимания связи спектрально-люминесцентных свойств молекул с их строением и взаимодействием с различными растворителями. Актуальность таких исследований особенно возросла в последнее время с широким использованием органических красителей в качестве компонентов активных сред лазеров, с необходимостью направленного поиска и синтеза новых эффективных в генерационном отношении химических структур.

Родамины, благодаря своим спектрально-люминесцентным свойствам, эффективной люминесценции и генерации широко применяются в науке и технике, как активная среда в перестраиваемых лазерах; в химических сенсорах, в качестве флуоресцентных меток и зондов для исследования различных объектов, в том числе биологических. По исследованию физико-химических свойств родаминов накоплен обширный экспериментальный материал [1*, 2*]. Квантово-химическим расчетам этих соединений было посвящено всего несколько работ [3*, 4*]. Практически отсутствовали работы по комплексному изучению фотоники родаминов [1, 2], в частности, по исследованию флуоресценции лактонной формы родамина Б в неполярных апротонных растворителях. Сочетание экспериментальных спектроскопических данных с результатами теоретических квантово-химических расчетов позволяют дать объективную и наглядную картину дезактивационных процессов в электронно-возбужденной молекуле, исследовать конкуренцию фотофизических и фотохимических процессов.

Пирометеновые красители (**ПМ**) интенсивно поглощают и флуоресцируют в желто-зеленой области спектра, характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции (близким к 1,0), проявляют большую фотостабильность, чем родамины, а также высокую генерационную способность, обусловленную низким T_1–T_i-поглощением в области генерации [5*–8*]. За последнее время опубликованы работы, в которых для квантово-химических расчетов ПМ были использованы как полуэмпирические: AM1, ZINDO, PM3, PM5, так и *ab initio* метода CIS; методы TD-DFT с вариациями базисных наборов [7*, 8*]. Из оценки результатов применения различных методов расчета сделан вывод, что полуэмпирические методы при сравнительном исследовании рядов соединений имеют существенное преимущество по времени вычислений без заметного снижения точности вычислений [8*].

До наших работ при исследовании родамина Б (**РБ**) и ПМ не проводилось количественной оценки безызлучательных фотофизических процессов, что связано с отсутствием в использованных коммерческих пакетах квантово-химических программ методик расчета констант скоростей фотопроцессов [3].

Целью диссертационной работы являлось установление связи строения и спектрально-люминесцентных свойств молекулярных форм родамина Б и красителей пирометенового ряда.

Реализация намеченной цели предусматривала решение следующих задач:

– квантово-химические расчеты волновых функций, энергий молекулярных орбиталей и электронных состояний, сил осцилляторов и поляризации электронных переходов, дипольных моментов, распределения электронной плотности, протоноакцепторных свойств;

– квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств выбранных соединений в растворителях различного типа, определение возможных центров межмолекулярного взаимодействия и построение структурной модели комплексов молекул с растворителем;

– оценка констант скоростей фотопроцессов, квантовых выходов каналов дезактивации синглетных возбужденных состояний, построение полных энергетических схем электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов исследуемых соединений;

– анализ особенностей протекания фотопроцессов в изолированных молекулах и их комплексах;

– установление каналов и анализ конкуренции внутримолекулярных фотофизических процессов молекулах ПМ I и ПМ II при различной энергии возбуждения.

– экспериментальное исследование электронных спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции молекулярных форм РБ и соединений пирометенового ряда в различных растворителях;

Выбор объектов. Молекулы неэтерифицированных родаминовых красителей (РК) содержат карбоксифинильный фрагмент и в зависимости от pH среды и температуры, кислотно-основных свойств растворителя и его полярности, концентрации раствора могут находиться в различных молекулярных формах. Несмотря на то, что при создании лазерных сред используется катионная форма РК, другие формы также находят применение в научных исследованиях и практических приложениях, например, в качестве хромофоров при создании оптических химических сенсоров [9*]. В качестве объекта исследования был выбран РБ, который в зависимости от окружения имеет три молекулярные формы – катионную (**РБ$^+$**), цвиттерионную (**РБ$^\pm$**) или лактонную (**РБЛ**). В полярных протонных растворителях существует равновесие РБ$^+$⇆РБ$^\pm$. В неполярных апротонных растворителях устойчива РБЛ. Каждая из форм обладает характерными спектрально-люминесцентными свойствами. На рис. 1 представлены структурные формулы молекулярных форм РБ.

ПМ благодаря своим спектрально-люминесцентным свойствам сразу после их появления стали использоваться как эффективные активные среды в перестраиваемых лазеров на зелено-оранжевую область спектра и проявили себя в качестве более фотостабильных красителелей, чем РК, занимавшие эту нишу ранее. На рис. 2 представлены структурные формулы молекул исследуемого ряда ПМ.

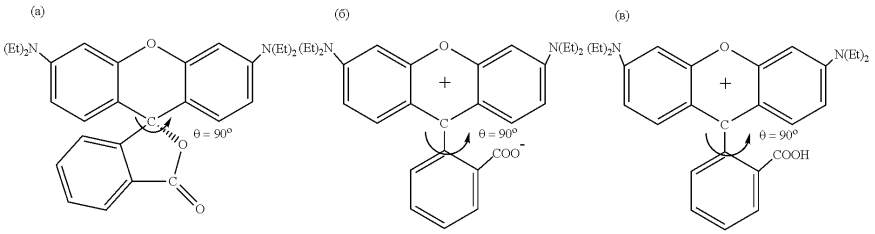
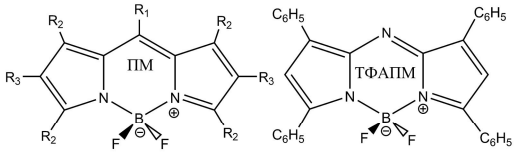


Рисунок 1 – Структурные формулы РБЛ (а), РБ$^{\pm}$ (б) и РБ$^{+}$ (в).



	ПМ 546	ПМ 567	ПМ 580	ПМ 597	ПМ I	ПМ II	ДЙПМ	ДБПМ	ТФПМ
R_1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	C_6H_5	H	H	H
R_2	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5
R_3	H	C_2H_5	*н*-бутил	*трет*-бутил	C_2H_5	C_2H_5	I	Br	H

Рисунок 2 – Молекулярные структуры исследованных ПМ

ПМ 546, 567, 597 – коммерческие красители (Aldrich), наиболее популярные для создания активных сред под накачку 2-й гармоникой YAG-Nd-лазера (532 нм). ПМ I, II, ДБПМ, ДЙПМ, ТФПМ и ТФАПМ – синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

Теоретическое исследование спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств выбранных соединений проводилось с использованием пакета программ на базе квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией, разработанного в СФТИ ТГУ [10*]. В отличие от всех существующих коммерческих пакетов программ данный пакет программ включает методики количественной оценки констант скоростей безызлучательных фотофизических процессов, что позволяет строить полные схемы электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов исследованных молекул. Расчеты по оптимизации геометрических структур молекул проводились на вычислительном кластере SKYF CSC ТГУ.

Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрофотофлуориметре СМ2203 (“СОЛАР”, Беларусь). Спектры флуоресценции регистрировались на СМ2203 и спектрофлуориметре Cary Eclipse (“VARIAN”, США), спектры фосфоресценции при 77 К – на спектрофлуориметре Cary Eclipse с криостатом Optistat DN (Oxford Instruments). Квантовые выходы флуоресценции измерялись при концентрациях 10^{-5}–10^{-6} М методом стандарта относительно Р6Ж с погрешностью 10 %.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Для корректного описания фотоники цвиттерионной и лактонной форм родамина Б необходимо явное включение в расчет по модели «супермолекулы» молекул растворителя. Это обеспечивает правильную трактовку перераспределения электронной плотности при возбуждении молекулы. Волновая функция S_1-состояния родамина Б в цвиттерионной форме локализована на пирониновом фрагменте молекулы, а в лактонной форме – делокализована по всей молекуле.

2. При возбуждении в первую полосу поглощения изученных пирометеновых соединений основным безызлучательным каналом деградации S_1-состояния является процесс внутренней конверсии.

3. При возбуждении во вторую полосу поглощения квантовый выход флуоресценции соединений ПМ I и ПМ II определяется превышением на порядок констант скоростей синглет-триплетной конверсии $S_2 \rightarrow T_i$ над константой скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ и конкуренцией $T_2 \rightarrow S_1$ и $T_2 \rightarrow T_1$ каналов распада T_2-состояния.

Достоверность защищаемых положений и полученных результатов определяется:

– хорошим согласием и непротиворечивостью полученных теоретических и экспериментальных данных по спектрам поглощения, флуоресценции и фосфоресценции исследованных молекул. Различие между положением максимумов соответствующих полос и рассчитанными энергиями электронных состояний составляет не более 700 см$^{-1}$;

– согласием между величинами сил осцилляторов f_i электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$ и значениями молярных коэффициентов экстинкции в максимуме длинноволновых полос поглощения ε_{max};

– согласием между значениями рассчитанных и экспериментально измеренных квантовых выходов флуоресценции;

– согласием полученных результатов с данными других авторов:

– по положению полос поглощения, флуоресценции, фосфоресценции [11*, 12*];

– по значениям радиационных констант скоростей дезактивации флуоресцентного состояния и квантовым выходам флуоресценции молекулярных форм РБ и молекул ряда ПМ [1*, 2*, 5*–8*, 13*].

Научная новизна защищаемых положений и других результатов работы:

– впервые в рамках комплексного подхода – квантово-химическими и экспериментальными методами – исследованы спектрально-люминесцентные свойства выбранных соединений. Дана теоретическая интерпретация полос в спектрах поглощения, флуоресценции и фосфоресценции;

– впервые для всех исследованных соединений оценены константы скоростей безызлучательных каналов дезактивации энергии возбуждения, построены полные схемы электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов, рассчитаны квантовые выходы флуоресценции;

– методом молекулярного электростатического потенциала исследованы протоноакцепторные свойства $РБ^{\pm}$ и РБЛ в основном и электронно-возбужденных состояниях. Смоделированы возможные структуры комплексов $РБ^{\pm}$ и РБЛ с молекулами растворителя, оценены вероятности образования водородных связей с разными функциональными группами молекулярных форм РБ;

– на основании анализа результатов расчетов энергий электронно-возбужденных состояний и оценки констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов предложено объяснение формирования флуоресценции РБЛ в полярных апротонных растворителях, рассчитаны квантовые выходы двойной флуоресценции;

– впервые предложено объяснение уменьшения квантового выхода флуоресценции при возбуждении молекул ПМ I и ПМ II во вторую полосу поглощения.

Научная ценность защищаемых положений и других результатов работы заключается в:

– установлении механизма формирования флуоресценции РБЛ в полярных апротонных растворителях;

– объяснении необходимости непосредственного учета молекул растворителя в расчетных моделях цвиттерионной и лактонной форм ксантеновых красителей.

– установлении причин уменьшения квантового выхода флуоресценции у молекул ПМ I и ПМ II при возбуждении во вторую полосу поглощения;

– установлении причин малых значений КПД генерации ТФПМ в различных растворителях и твердотельных матрицах.

Практическая значимость результатов работы. Полученные в работе данные по спектрально-люминесцентным свойствам молекулярных форм РБ могут быть использованы в области экологии, люминесцентного анализа, при создании оптических химических сенсоров на ионы металлов. Исследования по влиянию растворителя на спектры флуоресценции молекулярных форм РБ важны при биохимических исследованиях, поскольку полезную информацию о полярности места присоединения зонда можно получить лишь в том случае, когда будет правильно интерпретирован спектр флуоресценции зонда.

Комплексный подход для теоретической оценки квантового выхода флуоресценции и результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик красителей одного гомологического ряда будут полезны химикам-синтетикам для направленного синтеза новых производных ПМ с заданными оптическими свойствами, создания светоизлучающих слоев органических светодиодов, лазерных лимитеров лазерного излучения.

Личный вклад автора. Квантово-химические расчеты спектрально-люминесцентных свойств различных форм РБ и молекул ПМ проведены лично автором.

Постановка задачи, обсуждение, интерпретация и подготовка публикаций результатов работы выполнены совместно с научным руководителем д. ф.-м. н. В.Я. Артюховым.

Экспериментальные исследования и интерпретация электронных спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, определение времени жизни фосфоресценции $РБ^{+}$, $РБ^{\pm}$ и РБЛ проведены совместно с к.х.н. Р.М. Гадировым.

Связь с плановыми работами и возможность внедрения результатов работы. Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г госконтракты № П 1128, № 02.740.11.0444 и № 07.514.11.4057, грантов Президента РФ НШ 4297.2010.2, НШ 512.2012.2, гранта РФФИ № 12-02-90008 Бел_а, заданий Минобрнауки РФ на выполнение НИР (№ государственной регистрации 01200903804, 01201053171, 01201256287).

Полученные результаты могут быть использованы в организациях и учреждениях занимающихся исследованиями и разработками в области молекулярной спектроскопии, квантовой химии, фотофизики молекул и лазерной физики, синтеза органических красителей: СФТИ ТГУ, Центр фотохимии РАН, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт физики им. Б.И. Степанова, а также учебном процессе на химическом и физическом факультетах Томского госуниверситета.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК. По материалам и результатам работы было сделано 16 докладов на международных и российских конференциях: XI–XIV Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2010–2013 г); VI–IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2009–2013 г); XVII–XIX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Екатеринбург 2011, г Кемерово 2012 и г. Архангельск 2013); IX and X International conference «Atomic and molecular pulsed lasers« (Tomsk, 2009, 2011 г); Всероссийская конференция молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (г. Томск, 2010 г); I Международной Российско-Казахской конференции «Химия и химическая технология» (г. Томск, 2011 г);

Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2012 г).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, содержащего **154** наименования и четырех приложений. Объём диссертации составляет **165** страниц, содержит **27** рисунков и **29** таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые научные положения. Дается общая характеристика работы, отмечается вклад автора, связь с плановыми работами, указывается апробация работы и достоверность результатов.

Глава 1 имеет обзорно-аналитический характер: рассматриваются экспериментальные и теоретические методики исследования спектрально-люминесцентных свойств органических красителей. В § 1.1 приводятся экспериментальные методики, применяемые в работе для исследования спектрально-люминесцентных характеристик при линейном возбуждении. Параграф 1.2 отражает основные закономерности спектральной люминесценции. Методика определения квантовых выходов флуоресценции относительным методом дается в § 1.3. В параграфе 1.4 дается представление о применение квантово-химических методов расчета к описанию оптических и физико-химических свойств многоатомных молекул: описываются основные положения теории Хартри-Фока-Рутана, метод ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией сопоставляется с методом конфигурационного взаимодействия и теорией функционала плотности. В подпунктах 1.4.6 и 1.4.7 описываются основы метода электростатического потенциала, используемого для оценки специфических взаимодействий с растворителем, и континуумные теории сольватации, используемые для оценки неспецифических взаимодействий с растворителем. В заключительном разделе 1.4.8 главы дается представление об использованных методиках, применяемых при количественной оценке констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов и квантовых выходов флуоресценции.

В главе 2 приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств молекулярных форм РБ, описывается актуальность выбранных для исследования соединений. В виде литературного обзора рассматривается вопрос о влиянии различных факторов на спектрально-люминесцентные свойства РК в растворах.

В § 2.1 обосновывается выбор геометрических структур молекулярных форм РБ, используемых при расчетах. Оптимизация геометрии S_0 выполнена с использованием различных методов: AM1, PM3 и метода DFT/ B3LYP/ 6-31G+(d,p). Влияние растворителя на геометрическую структуру учитывается в модели PCM и COSMO. Геометрия S_1 оптимизировалась методом TD-DFT/ B3LYP/ 6-31G+(d,p).

В § 2.2, 2.4 и 2.6 обсуждаются результаты квантово-химических исследований спектров поглощения и люминесценции молекулярных форм РБ. При проведении расчетов $РБ^+$ в геометрии S_0 методом ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией были получены результаты, хорошо согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными по электронным спектрам поглощения $РБ^+$. Обсуждение результатов, полученных с использованием *ab initio* методов CIS и CC2, представляется затруднительным, так как даже при учете влияния растворителя в модели PCM значения энергий S_i-состояний завышены на 5000–7000 $см^{-1}$. Положения T_i-состояний воспроизводится гораздо лучше, однако энергия переоценивается на 2000–3000 $см^{-1}$. Метод TD-DFT по сравнению с *ab initio* методами CIS и CC2 воспроизводит положение S_1-уровня лучше. Расхождение $E(S_1)$ с ν^{ab}_{max} длинноволновой полосы поглощения составляет ~ 4000 $см^{-1}$. Использование различных функционалов и базисных наборов приводит либо к значительной переоценке энергий вертикальных переходов либо к невозможности отнесения полученных значений к экспериментальным результатам. Увеличение базисных наборов при количестве атомов в молекуле более 60 серьезно увеличивает затрачиваемое машинное время. Расчеты первых пяти *S*-состояний $РБ^+$ могут занимать несколько сотен часов процессорного времени.

Расчет свободной молекулы $РБ^{\pm}$ показал отсутствие согласия между экспериментальными и рассчитанными энергиями $S_0 \rightarrow S_i$-переходов при вариации длин связей и углов, что свидетельствовало о необходимости явного учета молекул растворителя в расчетной модели. Для учета депротонирования $РБ^+$ и образования $РБ^{\pm}$ были проведены расчеты комплекса – $РБ^+$ + молекула растворителя. В качестве модельного растворителя была выбрана вода. Моделировалась ситуация переноса протона с карбоксильной группы карбоксифенильного фрагмента молекулы (**КФФ**) молекулы $РБ^+$ на растворитель. Расстояние R (O···O) принималось равным 2,5–2,7 Å, а расстояние R (O···H) варьировалось в пределах 1,4–1,7 Å. Удовлетворительное согласие рассчитанных спектрально-люминесцентных свойств с экспериментальными данными для $РБ^{\pm}$ имеет место при расстоянии R (O···H)≈1,7 Å. При этом эффективный заряд $q(H_3O^+)$~0,965 е. Разделение заряда усиливается с увеличением расстояния. $РБ^{\pm}$ образуется в результате переноса H^+ от $РБ^+$ на молекулу растворителя.

В таблице 1 приведены результаты расчетов методом ЧПДП энергий E_i электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$ в молекулах $РБ^+$, $РБ^{\pm}$, РБЛ и сопоставляемых с ними положений максимумов длинноволновых полос поглощения ν^{ab}_{max} в этаноле, H_2O и циклогексане соответственно, орбитальная природа S_i, силы осцилляторов f и сопоставляемых с ними значениями молярных коэффициентов экстинкции в максимуме полос поглощения ε_{max}, поляризация P $S_0 \rightarrow S_i$, дипольных моментов μ, эффективных зарядов q на пирониновом фрагменте молекулы (**ПФ**) и КФФ.

Таблица 1 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов, дипольные моменты и эффективные заряды молекулярных форм РБ в геометрии S_0

Форма РБ	Состояние	E_i (ν^{ab}_{max}), см$^{-1}$	f/ ε_{max}, $\cdot 10^{-4}$ М$^{-1}\cdot$ см$^{-1}$ (P)	μ, Д	Природа	$q_{ПФ}$, е	$q_{КФФ}$, е
РБ$^+$	S_0			3,15		0,930	0,060
	S_1 ($\pi\pi^*$)	18350 (18000)	0,712 / 8,23 (x)	6,0	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,950	0,050
РБ$^\pm$	S_0			13,8		0,860	- 0,830
	S_1 ($\pi\pi^*$)	18300 (18000)	0,622 (x)	17,4	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,825	- 0,790
РБЛ	S_0			7,3		0,018	- 0,268
	S_4 ($\pi\pi^*$)	32400 (32600)	0,157 (y)	9,6	$\pi_1\rightarrow\pi^*_2+\pi^*_1$	0,268	- 0,506

Разные электронные состояния характеризуются различным распределением эффективных зарядов между ПФ и КФФ (табл. 1). В S_0 и большинстве возбужденных состояний почти весь положительный заряд молекулы локализован на ПФ молекулы РБ$^+$. Имеются, однако, состояния с большими перераспределениями заряда. В S_4 и T_5 на ПФ локализован сравнительно небольшой эффективный положительный заряд ($q_{ПФ}$~0,150 е). Переход $S_0\rightarrow S_4$ сопровождается значительным уменьшением положительного эффективного заряда на ПФ: с 0,950 е в S_0 до 0,140 е в S_4-состоянии. КФФ проявляет электронодонорные свойства в S_4, тогда как в S_0–S_3 и T_1–T_4 состояниях он выступает в качестве акцептора электронной плотности.

Наибольшее перераспределение эффективных зарядов в РБЛ характерно для S_1, несмотря на то, что поглощающим является S_4. В S_3 и S_4 на ПФ и ФФ локализованы приблизительно одинаковые эффективные заряды. При переходе в S_n-состояния эффективный заряд на C_8 изменяется незначительно и в отличие от РБ$^+$ и РБ$^\pm$ значение $q(C_8)$ не изменяется на противоположное. В отличие от РБ$^+$ и РБ$^\pm$, в РБЛ отсутствуют электронно-возбужденные состояния с большими перераспределениями заряда, то есть, нет таких S_n и T_n состояний, в которых бы положительный заряд ПФ был более 1,0 е.

Сопоставление положений максимумов полос ν^{ab}_{max} экспериментального спектра поглощения (табл. 1), с рассчитанными энергиями $S_0\rightarrow S_i$-переходов позволяет следующим образом интерпретировать электронный спектр поглощения РБ$^+$. Длинноволновая полоса поглощения с ν^{ab}_{max}=18000 см$^{-1}$ в этаноле образована одним электронным переходом ππ*-типа с энергией E=18350 см$^{-1}$. Переход $S_0\rightarrow S_1$ является высоко интенсивным, так как сила осциллятора перехода имеет значение f_1=0,712 и поляризованным вдоль длинной оси Ox молекулы. Аналогичным образом можно интерпретировать соответствующие полосы в спектре поглощения РБ$^\pm$ и РБЛ.

Наблюдается незначительное изменение эффективных зарядов и распределения электронной плотности в S_1 и T_1 при переходе от геометрии S_0 к геометрии S_1 состояния (табл. 1 и 2). При этом характер изменения зарядов и перераспределения электронной плотности при $S_0\rightarrow S_1$ и $S_1\rightarrow S_0$ совпадает.

Таблица 2 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов, дипольные моменты и эффективные заряды молекулярных форм РБ в геометрии S_1

РБ$^+$						
Состояние	E_i (ν^{fl}_{max}), см$^{-1}$	f (P)	μ, Д	Природа	$q_{ПФ}$, е	$q_{КФФ}$, е
S_1 ($\pi\pi^*$)	17500 (17180)	0,680 (x)	6,2	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,955	0,045
T_1 ($\pi\pi^*$)	13800 (14500)	–	6,0	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,980	0,020
РБ$^\pm$						
S_1 ($\pi\pi^*$)	17400 (17100)	0,600 (x)	17,0	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,825	- 0,790
T_1 ($\pi\pi^*$)	14800 (14900)	–	16,7	$\pi_1\rightarrow\pi^*_1$	0,860	- 0,825
РБЛ						
S_1 ($\pi\pi^*$)	25700 (26000)	0,026 (z)	7,9	$\pi_1\rightarrow\pi^*_2+\pi^*_1$	0,271	- 0,451
T_1 ($\pi\pi^*$)	19100	–	7,4	$\pi_1\rightarrow\pi^*_2$	0,337	- 0,491

Незначительное изменение спектров поглощения и люминесценции при переходе от РБ$^+$ к РБ$^\pm$ дает основание полагать, что эти формы имеют схожие между собой геометрические структуры как в S_0, так и в S_1. Незначительный стоксов сдвиг $\Delta\nu_{ст}$≈800–900 см$^{-1}$ свидетельствует о незначительном изменении геометрии молекулы при переходе в S_1. Эти формы имеют зеркально симметричные спектры поглощения и флуоресценции, т.е. поглощает и излучает состояние одного и того же типа.

Сопоставим положение максимума спектра флуоресценции РБ$^+$ с рассчитанным методом ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией (табл. 2). Полоса с ν^{fl}_{max}=17180 см$^{-1}$ в этаноле (E=17500 см$^{-1}$) образована одним переходом $\pi\pi^*$-типа высокой интенсивности с f_1=0,680. Переход $S_1\rightarrow S_0$ поляризован вдоль длинной Ox оси и имеет природу $\pi_1\rightarrow\pi_1$. Полоса фосфоресценции с ν^{ph}_{max}=14500 см$^{-1}$ образована одним переходом $\pi\pi^*$-типа, имеющего $\pi_1\rightarrow\pi^*_1$-природу. Рассчитанное положение T_1 с E=13800 см$^{-1}$ для РБ$^+$ представляется достоверным при сопоставлении со значением $E(T_1)$=14890 см$^{-1}$.

В § 2.3, 2.5 и 2.7 обсуждаются результаты квантово-химических исследований внутримолекулярных фотофизических процессов, протекающих в молекулярных формах РБ. Отмечается, что на основании результатов количественных оценок вероятности процесса радиационного распада S_1-состояния ($\boldsymbol{k_r}$) и конкурирующих с ним процессов интерсистемной ($\boldsymbol{k_{ST}}$) и внутренней ($\boldsymbol{k_{вк}}$) конверсии были рассчитаны значения квантовых выходов

флуоресценции РБ$^+$, РБ$^\pm$ и РБЛ. Для всех форм построены полные схемы электронно- возбужденных состояний и внутримолекулярных фотофизических процессов. Результаты представлены в табл. 3.

Результаты расчетов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными по квантовым выходам флуоресценции (табл. 3). Для ионных форм РБ рассчитанные значения $k_{вк}$ (k_{ST}) имеют величину одного и того же порядка. Основным каналом деградации S_1 является канал синглет-триплетной конверсии: рассчитанные значения $k_г$ и k_{ST} имеют величину одного и того же порядка. Величина γ РБЛ в циклогексане невысока 0,011. Это обусловлено преобладанием k_{ST} над $k_г$.

Таблица 3 – Константы скоростей фотопроцессов и квантовые выходы различных форм РБ

		РБ$^+$		РБ$^\pm$		РБЛ	
$k_г$ ($k_г^{эксп}$), с$^{-1}$		$1{,}48\cdot10^8$ ($1{,}52\cdot10^8$)		$1{,}6\cdot10^8$ ($1{,}88\cdot10^8$)		$1{,}31\cdot10^7$ ($5{,}83\cdot10^6$)	
$k_{вк}$, с$^{-1}$	k_d, с$^{-1}$	$1{,}2\cdot10^7$	$4{,}81\cdot10^8$	$1{,}2\cdot10^7$	$3{,}96\cdot10^8$	$1{,}21\cdot10^7$	$8{,}33\cdot10^8$
k_{ST}, с$^{-1}$		$6{,}2\cdot10^8$		$5{,}21\cdot10^8$		$1{,}11\cdot10^9$	
γ ($γ_{эксп}$)		0,19 (0,25)		0,23 (0,25)		0,011 (0,007)	

В § 2.8 освещаются результаты исследования флуоресценции РБЛ в полярных апротонных растворителях (**ПАР**). Отмечается, что отсутствие корреляции между экспериментальными данными по положению максимумов полос флуоресценции $ν^{fl}_{max}$ РБЛ в ПАР [2*] и рассчитанными энергиями S_i→S_0 переходов при вариации длин связей и углов в проведенных расчетах свидетельствует о необходимости учета влияния молекул растворителя. Для определения центров, по которым в РБЛ могут осуществляться специфические взаимодействия с растворителем, был использован метод МЭСП. В качестве модельного растворителя был выбран дихлорметан (**ДХМ**). Расчеты проводились для комплекса РБЛ–*n* молекул растворителя (*n*=5). Молекулы ДХМ ориентировались С–Н-связью на минимумы МЭСП, локализованные вблизи атомов N_{21} и N_{36} диэтиламиногрупп и атомов O_1, O_{62} и O_{63}. Формирование системы электронных уровней и внутримолекулярных фотофизических процессов, обуславливающей наблюдаемую в [2*] двойную флуоресценцию, происходит уже при учете двух молекул растворителя, ориентированных на минимумы МЭСП вблизи атомов O_1 и O_{63} РБЛ на расстоянии 1,8 Å (табл. 4). Учет еще трех молекул растворителя, ориентированных на минимумы МЭСП вблизи N_{21} и N_{36} и O_{62} не вносит принципиальных изменений в вышеупомянутую систему электронных уровней и внутримолекулярных фотофизических процессов. Поэтому все дальнейшие расчеты комплекса РБЛ–*n* молекул растворителя проводились с учетом только двух молекул ДХМ. Расстояние $R(O_{63}\cdots H_{64})$ ($R(O_1\cdots H_{69})$) в комплексе HCl_2CH–РБЛ–$HCCl_2H$ принималось равным 1,4–2,5 Å, а расстояние $R(O_1\cdots C_{65})$ ($R(O_{63}\cdots C_{70})$) варьировалось в пределах 2,5–3,3 Å.

В электронных состояниях распределение эффективных зарядов между ПФ и ФФ схоже с распределением эффективных зарядов, полученных при расчетах свободной молекулы РБЛ в S_0-геометрии (табл. 2 и 4). В S_0 и возбужденных состояний комплекса в области до 45000 см$^{-1}$ почти весь положительный эффективный заряд локализован на ПФ и C_8. Также как и в свободной молекуле РБЛ, поглощающее S_3-состояние комплекса характеризуется сравнительно большим перераспределением зарядов.

Таблица 4 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов, дипольные моменты и эффективные заряды комплекса РБЛ в геометрии S_0

Состояние	E_i ($ν^{ab}_{max}$), см$^{-1}$	f/ $ε_{max}$, 10^{-4} М$^{-1}\cdot$ см$^{-1}$ (P)	μ, Д	Природа	$q_{ПФ}$, е	$q_{ФФ}$, е	q (C_8), е	q_1, е	q_2, е
S_0			5,9		0,092	-0,203	0,252	-0,072	-0,070
S_3 ($ππ^*$)	31000 (31700)	0,164/0,154 (y)	10,1	$π_1$→$π^*_2$+$π^*_1$	0,656	-0,637	0,157	-0,021	-0,156
Примечание– q_1 и q_2– эффективные заряды на молекулах ДХМ									

При S_0→S_3-переходе приблизительно в три раза увеличиваются по модулю эффективные заряды на ПФ и ФФ. На молекуле ДХМ, ориентированной на минимум МЭСП возле O_{63} ФФ более чем вдвое увеличивается эффективный отрицательный заряд. При этом происходит увеличение в шесть раз эффективного положительного заряда на атоме H_{64} и увеличение заселенности связи H_{64}–O_{63} на 67%, что свидетельствует об усилении специфических взаимодействий между молекулой растворителя и РБЛ.

Длинноволновая полоса поглощения с $ν^{ab}_{max}$=31700 см$^{-1}$ ($ε_{max}$=15400 М$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ в ДХМ) образована тремя электронными переходами $ππ^*$-типа, которые поляризованы вдоль длинной и короткой осей молекулы. Наиболее интенсивным является S_0→S_3-переход с f_3=0,164. Переходы имеют смешенную природу, в их образовании участвуют одновременно $π_1$ и $π_2$ π-системы ФФ и ПФ молекулы. Расчет S_0→S_i-переходов хорошо согласуется с результатами экспериментальных данных по спектрам поглощения РБЛ в полярных ПАР, давая систему *S* и *T* уровней относящихся по природе, энергиям и интенсивностям переходов к РБЛ [2*], что говорит о правильности предложенной расчетной модели комплекса.

Состояние S_3 в случае комплекса РБЛ (S_4 в свободной РБЛ) вносит наибольший вклад в формирование интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Переходы S_0→S_3 (S_0→S_4) в обоих случаях преимущественно поляризованы вдоль *Oy* оси молекулы, имеют сравнимую по величине силу осциллятора перехода и дипольный момент. Этот вывод из результатов расчета согласуется с тем, что спектры возбуждения коротковолновой полосы

двойной флуоресценции, относящейся к РБЛ, совпадает со спектром возбуждения флуоресценции (и спектром поглощения, соответственно) непосредственно РБЛ в неполярном апротонном растворителе типа бензола. Переход $S_0 \rightarrow S_3$ сопровождается значительным уменьшением заселенности связей атома C_8 с соседними атомами углерода и кислорода, что дает основание полагать существенное увеличение длины этих связей при поглощении квантов света с энергией 31000–33000 см$^{-1}$.

Распределением эффективных зарядов (табл. 5) между ПФ и ФФ фрагментами в S_1 схоже с распределение эффективных зарядов в РБ$^{\pm}$, а в S_2– с распределением в свободой молекуле РБЛ.

Аналогичное заключение можно сделать относительно эффективного заряда в S_1 и S_2 на атоме C_8. Оба перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ имеют поляризацию и природу аналогичную соответствующим переходам в РБ$^{\pm}$ и РБЛ. Поэтому рассчитанные S_1 и T_1 по природе, поляризации и энергии перехода могут быть отнесены к РБ$^{\pm}$ ($S_1^{РБ\pm}$). Они связаны с π_1-системой ПФ. Рассчитанное S_2 и T_2 могут быть отнесены к РБЛ ($S_2^{РБЛ}$). Вышележащие S и T имеют $\pi_1 \rightarrow \pi^*_1 + \pi^*_2$-природу, то есть являются смешанными состояниями и поэтому не могут быть отнесены к чисто лактонным или чисто цвиттерионным состояниям.

Таблица 5 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов, дипольные моменты и эффективные заряды комплекса РБЛ в геометрии S_1

Тип состояние	E_i, (ν^{fl}_{max}) см$^{-1}$,	f (P)	μ, Д	Природа	$q_{ПФ}$, е	$q_{ФФ}$, е	q (C_8), е	q_1, е	q_2, е
S_1 ($\pi\pi^*$)	18900 (17500)	0,074 (x)	11,2	$\pi_1 \rightarrow \pi^*_1$	0,800	-0,424	-0,011	-0,090	-0,276
S_2 ($\pi\pi^*$)	21400 (19900)	0,083 (y)	7,8	$\pi_1 \rightarrow \pi^*_2$	0,829	-0,858	0,202	-0,086	-0,087
S_3 ($\pi\pi^*$)	23400	0,015 (y,x)	10,1	$\pi_1 \rightarrow \pi^*_1 + \pi^*_2$	0,674	-0,288	0,042	-0,091	-0,338
T_1 ($\pi\pi^*$)	16400	–	5,3	$\pi_1 \rightarrow \pi^*_1$	0,498	-0,416	0,048	-0,080	-0,049
T_2 ($\pi\pi^*$)	18500	–	9,5	$\pi_1 \rightarrow \pi^*_2$	0,296	-0,354	0,158	-0,053	-0,047

Оценка констант скоростей фотофизических процессов (табл 6) для комплекса РБЛ показала, что вероятность радиационного распада $S_1^{РБ\pm}$ излучающего состояния больше на один порядок величины, чем аналогичная вероятность для $S_2^{РБЛ}$: k_r=1,7·10^7 и k_r=1,4·10^6 с$^{-1}$ соответственно. Подобное заключение можно сделать в отношении вероятностей безызлучательной деградации этих состояний. Вероятности распада $S_1^{РБ\pm}$ и $S_2^{РБЛ}$ комплекса РБЛ в канале S–T-конверсии различаются больше, чем в два с половиной раза, но имеют один и тот же порядок величины, и составляют k_{ST}=2,58·10^7 и k_{ST}=7,3·10^6 с$^{-1}$ соответственно. Вероятности деградации $S_1^{РБ\pm}$ и $S_2^{РБЛ}$ в канале внутренней конверсии (**КВК**) $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ различаются в 16 раз и составляют $k_{вк}$=1,2·10^7 и $k_{вк}$=7,3·10^6 с$^{-1}$ соответственно.

Таблица 6 – Рассчитанные значения констант фотофизических процессов в комплексе РБЛ с двумя молекулами ДХМ в геометрии S_1

Состояние	k_r, с$^{-1}$	k_{ST}, с$^{-1}$	$k_{вк}$, с$^{-1}$	γ	$\gamma_{эксп}$
$S_1^{РБ\pm}$ ($\pi\pi^*$)	1,7·10^7	2,58·10^7	1,2·10^7	0,31	0,35 [a]
$S_2^{РБЛ}$ ($\pi\pi^*$)	1,4·10^6	6,78·10^7	7,3·10^6	0,018	0,026 [a]
Примечание – а по данным [2]*					

Значение $k_{вк}$=10^{-5} с$^{-1}$ в канале $S_2 \rightarrow S_1$, позволяет рассматривать эти состояния независимо друг от друга и объясняет проявление двойной флуоресценции РБЛ в ПАР. Отсутствие связи между $S_1^{РБ\pm}$ и $S_2^{РБЛ}$ в КВК можно объяснить тем, что эти состояния локализованы на разных фрагментах молекулы, так как наибольший вклад в формирование волновых функций этих состояний дают разные однократно возбужденные конфигурации 0,90 $|1 \rightarrow 6'\rangle$ и 0,89 $|2 \rightarrow 1'\rangle$ соответственно. Однако вероятности заселения этих излучающих состояний из выше лежащего S_3 по КВК имеют значения одного и того же порядка величины $k_{вк}$=10^{11} с$^{-1}$. Для комплекса РБЛ, также как для ионных форм РБ и свободной молекулы РБЛ характерно то, что возбужденные состояния одной мультиплетности в значительной мере связаны между собой в КВК, а значения $k_{вк}$ имеют значение величины 10^{11}–10^{13}. Выше изложенное сравнение констант фотофизических процессов для комплекса РБЛ можно принять в качестве объяснения различия в значениях между квантовыми выходами РБ$^{\pm}$ γ=0,31 ($\gamma_{эксп}$=0,35) и РБЛ γ=0,018 ($\gamma_{эксп}$=0,026) при двойной флуоресценции РБЛ в ПАР.

В главе 3 рассматриваются спектрально-люминесцентные свойства ряда ПМ. Во введении приводится литературный обзор, отражающий актуальность исследований. Дается критический обзор проведенных работ по комплексному исследованию ПМ, определяются задачи, решение которых поможет достигнуть поставленной цели диссертационной работы.

В § 3.1 обсуждается выбор и оптимизация геометрических структур ПМ в S_0 и S_1. Геометрия S_0 и S_1 оптимизирована методом DFT/ B3LYP/ def 2-TZVP. Обсуждается вопрос о влиянии растворителя: положение максимумов полос в электронном спектре поглощения, молярный коэффициент экстинкции и стоксов сдвиг слабо зависят от полярности растворителя и изменяются незначительно при переходе от циклогексана к трифторэтанолу.

В § 3.2 проводится исследование спектров поглощения и флуоресценции пирометенов 546, 567, 580, 597, I и II. Проводится расчет констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов, приводятся полные энергетические схемы электронно-возбужденных состояний и фотопроцессов для указанного ряда ПМ.

Сопоставление экспериментальных данных по положению максимумов длинноволновых полос поглощения в циклогексане, с рассчитанными (табл. 7) положениями S_1 позволяет следующим образом интерпретировать электронные спектры поглощения представленного ряда ПМ красителей.

Таблица 7 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов и дипольные моменты молекул ПМ в геометрии S_0

Соединение	$E(S_1)$, см$^{-1}$	ν^{fl}_{max}, см$^{-1}$	Тип S_1	f	ε_{max}, 10^{-4}М$^{-1}$·см$^{-1}$	P	μ, Д	Конфигурация
ПМ I	19100	18800	$\pi\pi^*$	0,906	9,87	Ox	4,5	0,98 |59→60⟩
ПМ II	20100	19010	$\pi\pi^*$	0,784	5,99	Ox	3,6	0,97 |73→74⟩
ПМ 546	20200	20000	$\pi\pi^*$	0,846	9,74	Ox	5,9	0,97 |50→51⟩
ПМ 567	19500	19100	$\pi\pi^*$	0,896	9,3	Ox	5,7	0,98 |62→63⟩
ПМ 580	19600	19300	$\pi\pi^*$	0,822	8,3	Ox	6,7	0,97 |74→75⟩
ПМ 597	19400	18900	$\pi\pi^*$	0,722	8,1	Ox	5,9	0,98 |74→75⟩

Длинноволновые полосы поглощения образованы одним электронным переходом $\pi\pi^*$-типа высокой интенсивности с f~0,7–0,9 поляризованным вдоль длинной оси Ox молекул.

Переход $S_0 \rightarrow S_1$ сопровождается уменьшением дипольного момента. Основной вклад в волновую функцию S_1 исследуемых ПМ дает однократно возбужденная конфигурация, соответствующая возбуждению электрона с верхней занятой в основном состоянии молекулы МО на нижнюю вакантную. Расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов находится в пределах ~ 3–5%.

Анализ положения максимумов полос в экспериментальных спектрах флуоресценции в циклогексане и сопоставление их с рассчитанными положениями S_1 (табл. 8) показывает, что расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ также находится в пределах ~3–5%.

Полосы флуоресценции по аналогии с длинноволновыми полосами поглощения образованы одним электронным переходом $\pi\pi^*$-типа высокой интенсивности с f~0,7–0,9, который поляризован вдоль длинной оси Ox молекул.

Таблица 8 – Рассчитанные и экспериментальные характеристики электронных переходов и дипольные моменты молекул ПМ в геометрии S_1

Соединение	ПМ I	ПМ II	ПМ 546	ПМ 567	ПМ 580	ПМ 597
$E(S_1)$ (ν^{fl}_{max}), см$^{-1}$	19300 (18385)	18700 (18450)	19800 (19600)	18700 (18300)	18900 (18300)	18600 (17700)
$E(T_1)$ (ν^{ph}_{max}), см$^{-1}$	13000	12700 (13100)^{а}	12500	12000(13500)$_{б}$	11700	12300
Примечание – а–по данным [14], б – в бензоле по данным [15*], в – по данным [11*], г– по данным [6*]*						

Представляются достоверными результаты расчетов энергии T_1 при сопоставлении их с экспериментально полученным положением максимума полосы фосфоресценции для ПМ II и данными по положению T_1 ПМ 576.

Параграф § 3.3 посвящен исследованию фотофизики пирометенов ПМ 546, 567, 580, 597, ПМ I и ПМ II. Проводится расчет констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов, приводятся полные энергетические схемы электронно-возбужденных состояний и фотопроцессов для указанного ряда ПМ. Дается объяснение уменьшению квантового выхода флуоресценции у молекул ПМ I и ПМ II при возбуждении во вторую полосу поглощения.

Рассчитанный γ флуоресценции для всех ПМ высок и примерно на 10–20 % больше экспериментальных значений. Подобная эффективность флуоресценции обусловлена преобладанием процесса радиационного распада S_1 над процессами безызлучательной деградации в каналах внутренней и интерсистемной конверсии. Для всех исследуемых ПМ константа $k_{вк}$ в канале $S_1 \rightarrow S_0$ на 2–3 порядка меньше константы скорости радиационного распада S_1, а константа скорости S–T-конверсии в канале $S_1 \rightarrow T_1$ много меньше их обоих (табл. 9).

Измерения γ флуоресценции при возбуждении в области 31250–26300 и 20800 см$^{-1}$ для различных растворов РМ I и РМ II с концентрацией 10^{-5} М показали, что при возбуждении в длинноволновую область спектра поглощения (20800 см$^{-1}$) значения γ высоки, и в некоторых растворителях достигают 1,0 (ацетонитрил).

При возбуждении во вторую полосу поглощения, в область $S_0 \rightarrow S_2$-перехода (31250–26300 см$^{-1}$), наблюдается почти двукратное уменьшение значения γ для РМ II. Уменьшение γ при возбуждении в коротковолновую полосу указывает на безызлучательный или фотохимический канал дезактивации высоковозбужденных состояний в РМ I и РМ II. Возможны две причины нарушения закона Вавилова. Либо пути дезактивации энергии возбуждения в РМ I и РМ II таковы, что из высоких синглетных состояний происходит интенсивная интеркомбинационная конверсия в канал триплетных состояний, либо одно из высоко лежащих состояний является фотоактивным, то есть происходят фотопревращения молекулы.

Таблица 9 – Рассчитанные и экспериментальные значения энергий электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$, положения T_1-уровней и констант внутримолекулярных фотопроцессов

Соединение	$E(S_1)$/ (ν^{ab}_{max}), см$^{-1}$	$E(T_1)$/ (ν^{ph}_{max}), см$^{-1}$	k_r (k_{fl}), с$^{-1}$	$k_{вк}$, с$^{-1}$	$k_{ST}(S_1 \rightarrow T_1)$, с$^{-1}$	γ	$\gamma_{эксп}$ (λ_{ex})	$\tau_{фл}$, нс
				k_{nr}, с$^{-1}$				
ПМ I	19300/ (18385)	13000	$2{,}3 \cdot 10^8$ ($6{,}3 \cdot 10^7$)	$1{,}74 \cdot 10^6$	$2{,}2 \cdot 10^1$	0,99	0,9 (475) 0,6 (350)	15
				$3{,}6 \cdot 10^6$				
ПМ II	18700/ (18500)	12700/ (13100)	$1{,}9 \cdot 10^8$ ($1{,}7 \cdot 10^8$)[а]	$6{,}5 \cdot 10^5$	$7{,}1 \cdot 10^1$	0,99	0,9 (450) 0,4 (350) (0,77)[а]	19 4,53 [а]
				$5{,}8 \cdot 10^7$[а]				
ПМ 546	19800/ (19600)	12500	$3{,}1 \cdot 10^8$ ($1{,}47 \cdot 10^8$)[б]	$1{,}3 \cdot 10^6$	$1{,}6 \cdot 10^1$	0,99	0,77 [б]	5,23 [б]
				$4{,}5 \cdot 10^7$ [б]				
ПМ 567	18700/ (18300)	12000/ (13260)	$2 \cdot 10^8$ ($1{,}25 \cdot 10^8$)[в]	$4{,}2 \cdot 10^5$	$7{,}8 \cdot 10^1$	0,99	0,7 [в]	5,6
				$0{,}53 \cdot 10^8$ [в]				
ПМ 580	18900/ (18300)	11700	$2{,}1 \cdot 10^8$ ($1{,}37 \cdot 10^8$) [г]	$3{,}64 \cdot 10^6$	$5{,}5 \cdot 10^2$	0,99	0,85 [г]	6,16 [г]
ПМ 597	18600/ (17700)	12300	$2 \cdot 10^8$ ($0{,}98 \cdot 10^8$) [д]	$7{,}5 \cdot 10^7$	$5{,}2 \cdot 10^1$	0,47	0,32 [д]	3,91 [д]
				$1{,}74 \cdot 10^8$ [д]				

Примечание – а– В н-гексане по данным [8], б – по данным [12*], в – по данным [11*], г– по данным [16*], д – по данным [6*]*

При возбуждении РМ II в S_3 $\pi\pi^*$-типа с E=30200 см$^{-1}$, дающего существенный вклад в формирование интенсивности второй полосы поглощения, значительно увеличивается S–T-конверсия в канале $S_2 \rightarrow T_7$ (k_{ST}=4,8·10^8 с$^{-1}$) и состояниями в каналах $S_2 \rightarrow T_5$ и $S_2 \rightarrow T_2$ (k_{ST} =6·10^8 и k_{ST} =9·10^7 с$^{-1}$ соответственно). Большой энергетический зазор $\Delta E_{теор}$ между S_2 и S_1, а также S_3 и S_1 состояниями обуславливает малое значение $k_{вк}$ между этими состояниями ($k_{вк}$ =9,5·10^6 и $k_{вк}$ =1·10^8 с$^{-1}$, соответственно), которое меньше, чем значения k_{ST}. В свою очередь k_{ST} в канале $T_2 \rightarrow S_2$ на один порядок меньше, чем $k_{вк}$ в канале $T_2 \rightarrow T_1$. Это обуславливает тот факт, что только ~30% от энергии возбуждения уходит в канал радиационного распада S_1 состояния, а ~ 70% по безызлучательному пути в T_1-состояние $\pi\pi^*$-типа с E=12700 см$^{-1}$. Экспериментально конкуренция между этими безызлучательными каналами деградации при возбуждении во вторую полосу поглощения РМ II проявляется более чем в двукратном уменьшений γ флуоресценции с 0,9 до 0,4 в циклогексане. В случае возбуждения РМ I в состояние S_2 $\pi\pi^*$-типа с E=30600 см$^{-1}$, которое также дает существенный вклад в формирование интенсивности второй полосы поглощения, наблюдается аналогичная картина. При этом возрастает S–T-конверсия в канале $S_2 \rightarrow T_7$ (k_{ST}=3·10^{10} с$^{-1}$). Учитывая то, что k_{ST} в канале $S_2 \rightarrow T_7$ на два порядка больше, чем $k_{вк}$ в канале $S_2 \rightarrow S_1$, можно утверждать, что энергия возбуждения молекулы будет уходить из S_2 по безызлучательному пути в канал состояний T_7–T_2. Далее из T_2 ~70% энергии возбуждения уходит в канал радиационного распада S_1-состояния, а ~ 30% по безызлучательному пути в T_1-состояние $\pi\pi^*$-типа с E=13000 см$^{-1}$. Поэтому возбуждение во вторую длинноволновую полосу поглощения РМ I приводит к уменьшению значения γ на ~ 30% с 0,9 до 0,6 в циклогексане.

В § 3.4 проводится теоретическое и экспериментальное исследование спектров поглощения и флуоресценции пиррометенов ДБПМ, ДЙПМ, ТФПМ и ТФАПМ. Проводится сопоставление экспериментально определенных положений максимумов полос поглощениея в неполярном апротонном растворителе циклогексане с рассчитанными методом ЧПДП со специальной спепктроскопической параметризацией положениями S_i-состояний. Приводятся разложения по однократным возбужденным конфигурациям для волновых функций Si-состояний, переход в которые формирует интенсивность соответствующих полос поглощения. Анализируется изменение эффективных зарядов на атомах при переходе из основного в возбужденное состояние. Проводится расчет констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов, приводятся полные энергетические схемы электронно-возбужденных состояний и фотопроцессов для указанного ряда ПМ. Дается объяснение малым значениям КПД генерации ТФПМ в различных растворителях и твердотельных матрицах

В заключении содержатся основные результаты и обобщенные выводы работы.

Выводы

1. Показано, что расчетные модели для РБ$^{\pm}$ и РБЛ в ПАР должны явно включать молекулы растворителя. Установлено, что волновая функция S_1 РБ в РБ$^+$ и РБ$^{\pm}$ локализована на ПФ молекулы, а в РБЛ– делокализована по всей молекуле.

2. В рамках модели «супермолекулы» РБЛ, учитывающей две молекулы ПАР, формируются два излучающих S-состояния, которые по природе и энергии могут быть отнесены к РБ$^{\pm}$ и РБЛ. Отсутствие связи между излучающими $S^{РБ\pm}$ и $S^{РБЛ}$ состояниями в КВК, объясняет различия в значениях между γ РБ$^{\pm}$ и РБЛ при двойной флуоресценции РБЛ в ПАР.

3. Показано, что высокие значения γ=0,7–1,0 в ряду ПМ: ПМ 546, ПМ 567, ПМ 580, ПМ 597, ПМ I, ПМ II, ТФПМ, обусловлены преобладанием процесса дезактивации S_1 в канале радиационного распада $S_1 \rightarrow S_0$ над безызлучательными процессами дезактивации в каналах внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ и S–T-конверсии. Низкая

эффективность безызлучательного процесса дезактивации в канале $S_1 \rightarrow T_1$ обусловлена сравнительно большим энергетическим зазором между S_1 и T_1 (6000–7000 см$^{-1}$) и малыми значениями матричных элементов спин-орбитального взаимодействия H_{SO}=0,02–0,6 см$^{-1}$.

4. Введение тяжелых атомов Br и I в положение 2,6-пиррометенового остова молекулы приводит к уменьшению значения γ флуоресценции (0,057–0,5) для ДБПМ, ДЙПМ, что обусловлено преобладанием процесса дезактивации S_1 в безызлучательном канале $S_1 \rightarrow T_2$ над процессами радиационного распада S_1-состояния. Высокая эффективность безызлучательного процесса дезактивации в канале S–T-конверсии обусловлена сравнительно небольшим $\Delta E(S_1T_2)$≈400–4000 см$^{-1}$ и высокими значениями H_{SO}=8,0–10,0 см$^{-1}$.

5. При возбуждении во вторую полосу поглощения квантовый выход флуоресценции соединений ПМ I и ПМ II определяется превышением на порядок констант скоростей синглет-триплетной конверсии $S_2 \rightarrow T_i$ над константой скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$ и конкуренцией $T_2 \rightarrow S_1$ и $T_2 \rightarrow T_1$ каналов распада T_2-состояния.

Использованная литература

1*. Menzel R. Influence of chemical substitution and electronic effects on the triplet state kinetics of xanthene dyes / R. Menzel, R. Bornemann, E. Thiel // J. Phys. Chem. Chem. Phys – 1999. – Vol. 1. – P. 2435–2440.

2*. Klein U.K.A. A new dual fluorescence with rhodamine B lactone / U.K.A. Klein, F.W. Hafner // J. Chem. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 43. – P. 141.

3*. Артюхов В.Я. Теоретическое изучение электронных спектров поглошения пиронинов и родамина 110 / В.Я. Артюхов // Изв. вуз. СССР. Физика. – 1986. – № 7. – С. 39–43.

4*. Артюхов В.Я. Протолитические формы ксантеновых красителей и их участие в фотохимических превращениях / В.Я. Артюхов, Р.Т. Кузнецова, Р.М. Фофонова, В.Н. Ждомарова // Хим. физ. – 1986. – Т. 5, № 7. – С. 24–30.

5*. Costela A. Photophysical and Lasing Properties of New Analogs of the Boron-Dipyrromethene Laser Dye PM567 in Liquid Solution / A. Costela, I. García-Moreno, C. Gomez, R. Sastre et al. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106, №34. – P. 7736–7742.

6*. Prieto J.B. Photophysical Properties of the Pyrromethene 597 Dye: Solvent Effect / J.B. Prieto, F.L Arbeloa, V.M. Martínez, T.A. López et al. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108, №26. – P. 5503–5508.

7*. Prieto J.B. Theoretical study of the ground and excited electronic states of pyrromethene 546 laser dye and related compounds / J.B. Prieto, F.L Arbeloa, V.M. Martínez et al. // Chem. Phys. – 2004. – Vol. 296. – P. 13–22.

8*. Chaudhuri T. Photophysical properties of the 8-phenyl analogue of PM567: A theoretical rationalization / T. Chaudhuri, S. Mula, S. Chattopadhyay, M. Banerjee // Spectroch. Acta Part A. – 2010. – Vol. 75. – P. 739–744.

9*. Beija M. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes / M. Beija, C. A. M. Afonso, J.M. G. Martinho // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – P. 2410–2433.

10*. Майер Г.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г.В. Майер, В.Я. Артюхов, О.К. Базыль и др – Новосибирск: Наука – СО РАН, 1997. – 231 с.

11*. Arbeloa F.L. Photophysical and lasing properties of pyrromethene 567 dye in liquid solution: Environment effects / F.L. Arbeloa, T.L. Arbeloa, I.L Arbeloa, I. García-Morenob et al. // Chem. Phys. – 1998. – Vol. 236, № 1–3. – P. 331–341.

12*. Arbeloa F.L. Electronic spectroscopy of pyrromethene 546 / F.L. Arbeloa, T.L. Arbeloa, I.L. Arbeloa // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. – 1999. – Vol. 121, № 3. – P. 177–182.

13*. Arbeloa F.L. Photophysics of rhodamines: molecular structure and solvent effects / F.L. Arbeloa, T.L. Arbeloa, M.J. Tapia Estevez, I.L. Arbeloa // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, № 6. – P. 2203–2208.

14*. Tarzi O.I. Pyrromethene Derivatives in Three-Component Photoinitiating Systems for Free Radical Photopolymerization / O.I. Tarzi, X. Allonas, J.-P. Fouassier // J. Polymer Science: Part A: Polymer Chem. – 2010. – Vol. 48. – P. 2594–2603.

15*. Gorman A. A. A pulse radiolysis and pulsed laser study of the pyrromethene 567 triplet state / A.A. Gorman, I. Hamblett, T.A. King, M.D. Rahn // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. – 2000. – Vol. 130. – P. 127–132.

16*. Jagtap K.K. High efficiency dye laser with low fluorescence yield pyrromethene dyes: experimental and theoretical studies / K.K. Jagtap, D.K. Maity, A.K. Ray, K. Dasgupta et al. // Appl. Phys. B. – 2011. – Vol. 103. – P. 917–924.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи опубликованные в журналах, входящих в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций:

1. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств цвиттерионной и лактонной форм родамина Б / **А. Н. Синельников**, В. Я. Артюхов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 10. – С. 3–12. – 0,72 / 0,36 п.л.

2. Синельников, А. Н. Исследование фотофизики аналогов пирометена ПМ 567 / А. Н. Синельников, В. Я. Артюхов, Ю. В. Аксенова, Р. Т. Кузнецова // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 325–332. – 0,61 / 0,15 п.л.

3. Синельников, А. Н. Флуоресценция лактонной формы молекулы родамина Б / А. Н. Синельников, В. Я. Артюхов // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 8. – С. 1423–1431. – 1,0 / 0,5 п.л.

Публикации в других научных изданиях:

4. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств родамина Б / **А. Н. Синельников**, В. Я. Артюхов // – Томск, 2011. – 35 с. Ред. ж. Изв. высш. учеб. зав. Физика. Деп. в ВИНИТИ, № 46-В2011, от 31.01.2011. – 2,25 / 1,125 п.л.

5. Синельников, А.Н. Электронное строение и спектрально-люминесцентные свойства лактонной формы родамина Б / **А. Н. Синельников** // Труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2009. – С. 481–483. – 0,20 п.л.

6. Sinelnikov, A. N. Electronic structure and spectral-luminescent properties of the lactone form of rhodamine B / **A. N. Sinelnikov**, V. Ya. Artyukhov // IX International conference «Atomic and molecular pulsed lasers». – Tomsk, 2009. – P. 111. – 0,03 / 0,01 п.л.

7. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование спектрально-люминесцентных свойств катионной, цвиттерионной и лактонной форм родамина Б / **А. Н. Синельников** // Сборник материалов VI Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – С. 291–294. – 0,19 п.л.

8. Синельников, А. Н. Теоретическое исследование двойной флуоресценции лактонной формы родамина Б / **А. Н. Синельников** // Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2010. – С. 380–382. – 0,21 п.л.

9. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств цвиттерионной формы родамина Б / **А. Н. Синельников** // Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2010. – С. 380–382. – 0,1 п.л.

10. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование возможности фотодиссоциации 8-фенил замещенного пиррометена 567 / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2011. – С. 316–317. – 0,10 / 0,05 п.л.

11. Синельников, А. Н. Исследование двойной флуоресценции в молекуле лактонной формы родамина В / **А. Н. Синельников,** В. Я. Артюхов // Сборник материалов I Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск, 2011. – С. 371–375. – 0,45 / 0,23 п.л.

12. Синельников, А. Н. Теоретическое исследование фотофизических свойств 8-фенилзамещенного ПМ 567 / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2011. – С. 377–379. – 0,21 / 0,10 п.л.

13. Синельников, А. Н. Квантово-химическое исследование электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств некоторых пиррометеновых красителей / **А. Н. Синельников** // Сборник материалов Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. – Екатеринбург, 2011. – С. 341–342. – 0,12 п.л.

14. Sinelnikov, A. N. Investigation of photophysics of molecules of 8-phenyl substituted and unsubstituted analogue of pyrromethene PM 567 / **A. N. Sinelnikov**, V. Ya. Artyukhov // X International conference «Atomic and molecular pulsed lasers». – Tomsk, 2011. – P. 48. – 0,03 / 0,01 п.л.

15. Синельников, А. Н. Комплексное исследование физико-химических свойств 2,6-дибром замещенного аналога ПМ 4м / **А. Н. Синельников** // Сборник материалов Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. – Красноярск, 2012. – С. 369–371. – 0,12 п.л.

16. Синельников, А. Н. Теоретическое и экспериментальное исследование физико-химических свойств пиррометенового красителя ПМ-4М / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Материалы Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2012. – С. 215–216. – 0,06 / 0,03 п.л.

17. Синельников, А. Н. Квантово-химическая интерпретация электронного спектра поглощения и люминесценции 5,6,7,-триметилзамещенного пиррометена / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2012. – С. 481–483. – 0,20 / 0,10 п.л.

18. Синельников, А. Н. Экспериментальное исследование и квантово-химическая интерпретация электронного спектра поглощения и флуоресценции 2,6-дибром-1,3,5,7-тетраметил замещенного пиррометена / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2012. – С. 287–288. – 0,10 / 0,05 п.л.

19. Синельников, А. Н. Комплексное исследование физико-химических свойств 2,6-дибром замещенного аналога ПМ-4м / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Сборник материалов Девятнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. – Архангельск, 2013. – С. 265–266. –0,12 / 0,06 п.л.

20. Синельников, А.Н. Комплексное исследование физико-химических свойств BF2-3,3´,5,5´-тетрафенилдипирролилметена-2,2´ / **А. Н. Синельников,** Ю. В. Аксенова // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2013. – С. 381–383. – 0,20 / 0,10 п.л.

Тираж 120 экз. Заказ 848
Томский государственный университет
Систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40
Тел. (3822) 533018