

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37:539.194

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЛАКТОННОЙ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЫ РОДАМИНА Б

© 2013 г. А. Н. Синельников, В. Я. Артюхов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: sinelnikov@sibmail.com

Поступила в редакцию 04.09.2012 г.

Проведено квантово-химическое изучение спектрально-флуоресцентных свойств молекулы лактонной формы родамина Б с учетом взаимодействия с полярным апротонным растворителем. Показано, что в рамках модели комплекса образуются два излучающих состояния, которые по природе и энергии могут быть отнесены к цвиттерионной и лактонной формам молекулы родамина Б. Обнаружено отсутствие связи между излучающими состояниями в канале внутренней конверсии. Оценены значения констант скоростей фотофизических процессов. Рассчитаны квантовые выходы двойной флуоресценции.

Ключевые слова: родамин Б, лактон, двойная флуоресценция, фотопроцессы, квантовая химия.

DOI: 10.7868/S004445371308027X

Родамины, аминопроизводные ксантена, благодаря своим спектрально-люминесцентным свойствам, эффективной люминесценции, генерации и термохимии широко применяются в науке и технике: в качестве флуоресцентных меток и зондов для исследования различных объектов, в том числе биологических; как активная среда в перестраиваемых лазерах; в качестве высокочувствительных и высокоселективных “off-on”-сенсоров на Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и другие ионы [1, 2].

По исследованию физико-химических свойств ксантеновых красителей (КК) накоплен обширный и разнообразный экспериментальный материал [3, 4]. При этом за многие годы исследований квантово-химическим расчетам КК было посвящено всего несколько работ [5–7].

Известно, что молекулы неэтерифицированных родаминов (например, родамина Б (РБ)) содержат карбоксифинильный фрагмент и в зависимости от pH среды, температуры, кислотно-основных свойств растворителя, его полярности, концентрации раствора могут находиться в одной из трех форм: катионной ($РБ^+$), цвиттерионной ($РБ^\pm$) и лактонной (РБЛ) [3]. Равновесие между этими формами можно схематически представить следующим образом: $РБ^+ \rightleftharpoons РБ^\pm \rightleftharpoons РБЛ$. Каждая из форм обладает характерными спектрально-люминесцентными свойствами. В работе [8] проведено квантово-химическое исследование равновесия $РБ^+ \rightleftharpoons РБ^\pm$ и показано, что образование и стабилизация $РБ^\pm$ возможна только в протоноакцепторных растворителях. Полученные результаты теоретических расчетов находятся в согласии с имеющимися экспериментальными дан-

ными по спектрам поглощения, люминесценции и квантовым выходам флуоресценции [9, 10].

На рис. 1 схематически изображено равновесие между РБЛ и $РБ^\pm$. В апротонных неполярных растворителях устойчива РБЛ. В таких растворителях обнаруживается только коротковолновая флуоресценция. При этом спектр возбуждения коротковолновой флуоресценции совпадает со спектром поглощения РБЛ, а флуоресценция $РБ^\pm$ отсутствует [3]. В полярных апротонных растворителях (ацетонитрил, дихлорметан и т.д.) и бинарных смесях растворителей (диоксан–вода) РБЛ проявляет двойную флуоресценцию, приписываемую излучению двух форм красителя: РБЛ и $РБ^\pm$ [4], т.е. наряду с коротковолновой флуоресценцией РБЛ наблюдается вторая длинноволновая флуоресценция $РБ^\pm$.

Форма $РБ^\pm$ образуется после диссоциации лактонной связи в возбужденном состоянии (рис. 1б). Об этом свидетельствуют спектры возбуждения обеих полос двойной флуоресценции, которые совпадают со спектром поглощения РБЛ и спектром возбуждения флуоресценции РБЛ в неполярном апротонном растворителе [3]. Положение максимума длинноволновой полосы в спектре флуоресценции РБЛ, в отличие от положения максимума длинноволновой полосы поглощения, в большей мере зависит от природы растворителя.

Причина диссоциации лактонной связи в возбужденном состоянии и наличие двойной флуоресценции до сих пор во многом не ясны. Так авторы работы [11] выдвигают гипотезу о том, что аномальный стоксов сдвиг, характерный для лак-

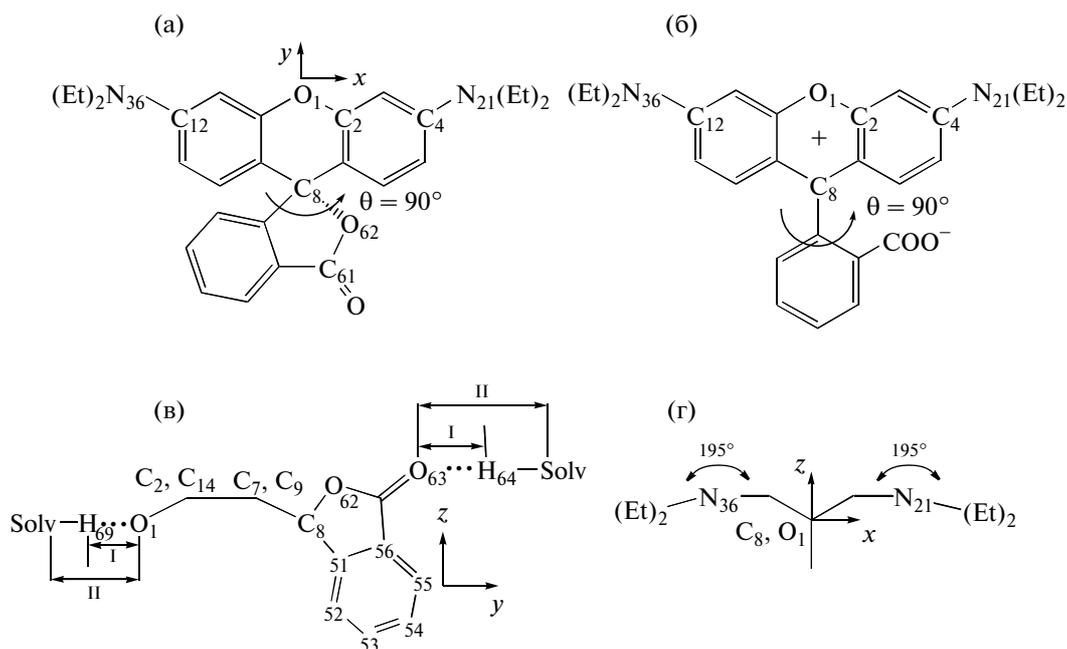


Рис. 1. Равновесие между лактонной (а) и цвиттер-ионной (б) формами РБЛ, геометрическая структура и заданная нумерация атомов в молекуле РБЛ; в – комплекс РБЛ-растворитель в плоскости yz , г – РБЛ в плоскости xz .

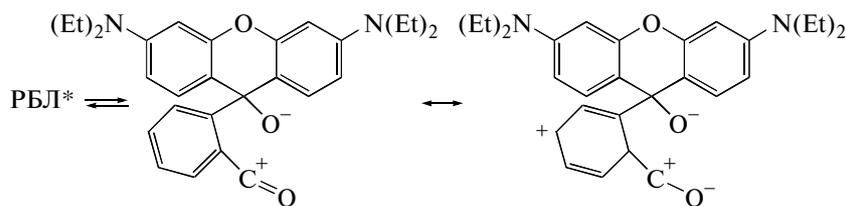


Рис. 2. Схема обратимой фотореакции в возбужденном состоянии РБЛ.

тонных форм РК в неполярных апротонных растворителях обусловлен образованием высокополярной частицы, возникающей в результате фотопревращения во франк-кондоновском состоянии, которая и является ответственной за флуоресценцию лактонной формы в области $21\,000\text{--}25\,000\text{ см}^{-1}$. Предполагается, что в лактоне происходит разрыв $-\text{CO}-\text{CO}-$ связи лактонного цикла, схематически отраженный на рис. 2, а не $-\text{C}-\text{OCO}-$ связи, как это следует из представлений о динамическом равновесии между молекулярными формами РК (рис. 1а, б).

Для объяснения аномальной флуоресценции лактонных форм в работе [11] выясняется возможный механизм образования заряженной высокополярной частицы посредством исследования кинетики ее флуоресценции. Однако исследование изменений, которые происходят во франк-кондоновском состоянии, проводятся авторами работы в наносекундном диапазоне. При этом отсутствие заметных изменений в мгновен-

ных спектрах флуоресценции, измеренных при различных задержках от 1 до 20 нс, показывает, что возбужденное состояние продукта образуется через франк-кондоновское состояние лактона.

Из экспериментальных данных достаточно уверенно можно предположить лишь определяющую связь этих особенностей спектральных свойств РБЛ с окружающей средой (растворителем). Изучение этой проблемы на основе квантово-химических исследований нам не известны.

Цель данной работы – теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств РБЛ в полярных апротонных растворителях: расчет электронно-возбужденных состояний, интерпретация экспериментальных спектров поглощения и флуоресценции, оценка констант скоростей фотофизических процессов и квантового выхода двойной флуоресценции РБЛ.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе квантово-химические расчеты молекул и комплексов (молекула–растворитель) проводились с использованием пакета программ на основе полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ПДП) с оригинальной спектроскопической параметризацией [12]. Пакет программ позволяет рассчитать следующие характеристики электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул: энергии 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 [13].

Главным отличием данного пакета программ от существующих не только на основе полуэмпирических, но и на основе *ab initio* методов, является возможность расчета констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсий). Пакет программ включает программу расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), что позволяет делать оценки протоноакцепторных свойств молекул и способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях [14].

Метод МЭСП эффективен при анализе реакций протонирования (депротонирования), образования водородной связи, полярных взаимодействий. Он может быть использован для изучения протоноакцепторных свойств молекул как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях. Величина МЭСП служит интегральной характеристикой молекулы, поэтому ее нельзя связывать с определенным атомом или функциональной группировкой. Имея ввиду локализацию минимумов вблизи определенного атома говорят о МЭСП данного атома. Расчет значений МЭСП обычно проводят для изолированной индивидуальной молекулы, поэтому им должны соответствовать экспериментальные значения сродства к протону в газовой фазе. Значения МЭСП могут служить основой для определения геометрии комплексов с водородной связью.

Волновые функции возбужденных электронных состояний Ψ_p органической молекулы представляются в виде линейного разложения по однократно возбужденным конфигурациям $|i \rightarrow k\rangle$ [12]:

$$\Psi_p = \sum_{ik} A_{ik}^p |i \rightarrow k\rangle, \quad (1)$$

$$|i\rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle, \quad (2)$$

где $|i\rangle$ – молекулярная орбиталь (МО), а χ_{μ} – атомная орбиталь (АО). Суммирование по A означает суммирование по АО атома A . Квадраты коэффициентов $|c_{i\mu}|^2$ определяют вклад АО χ_{μ} в формирование (структуру) МО $|i\rangle$. Как правило, в сложных молекулах с несколькими функциональными группами можно выделить некоторые фрагменты. Тогда выражение (2) можно записать в виде суммы по этим фрагментам

$$|i\rangle = \sum_k \sum_{A \in k} \sum_{\mu \in A} c_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle. \quad (3)$$

Анализ структуры МО на основе выражения (3) позволяет классифицировать их по степени локализации на определенном фрагменте (фрагментах) молекулы.

Однократно возбужденная конфигурация $|i \rightarrow k\rangle$ образуется при возбуждении электрона с занятой в основном состоянии молекулы МО $|i\rangle$ на незанятую (вакантную) МО $|k\rangle$. Известно, что при изучении ароматических и гетероароматических соединений МО по соображениям симметрии могут быть разделены на π , σ и n -типы. Кроме этого, МО могут быть классифицированы по пространственному признаку. Наиболее известным типом такой классификации является МО n -типа, которая включает, в основном, АО гетероатома с неподеленной парой электронов. Представление о пространственной локализации МО используется, например, при рассмотрении перераспределения электронной плотности (переноса заряда в ходе электронного перехода).

Величина $|A_{ik}|^2$ определяет вклад конфигурации $|i \rightarrow k\rangle$ в формирование волновой функции возбужденного состояния. Зная орбитальную природу и пространственную локализацию МО $|i\rangle$ и $|k\rangle$, можно классифицировать волновую функцию возбужденного электронного состояния по орбитальной природе и возможной локализации на определенном фрагменте (фрагментах) молекулы или молекулярной системы. Как видно из рис. 1, исследуемые соединения содержат фрагменты расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях, что соответствует рентгеноструктурным данным [15]. При этом пирониновый фрагмент (ПФ) находится в плоскости ху. Фталидный фрагмент (ФФ) РБЛ (или карбоксифенильный (КФФ) для РБ[±]) располагается в плоскости уз. Далее будем обозначать π -МО ПФ как π_1 (π_1^*), а π -МО ФФ (КФФ) как π_2 (π_2^*). С учетом этого возможны четыре различных вида однократно возбужденных конфигураций: два с одnofрагментной локализацией – $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ ($\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$)

и два с “перекрестной” локализацией – $\pi_1 \rightarrow \pi_2^*$ ($\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$). Тогда, согласно выражению (1), волновые функции возбужденных состояний могут иметь как однофрагментную, так и двухфрагментную локализацию.

Для синглетных состояний при их прямом оптическом заселении квантовый выход флуоресценции определяется выражением

$$\varphi_f = k_r/k_d, \quad (4)$$

где k_r – константа скорости радиационного излучения (равная коэффициенту Эйнштейна для спонтанного излучения); k_d – константа скорости дезактивации (деградации, релаксации, распада) электронного состояния:

$$k_d = k_r + k_{ic} + k_{ST}, \quad (5)$$

где k_{ic} – константа скорости внутренней конверсии; k_{ST} – константа скорости интеркомбинационной конверсии. Из выражений (4), (5) следует, что для теоретического исследования спектрально-люминесцентных свойств молекул необходимо иметь квантово-химические методики оценки констант скоростей всех фотофизических процессов. Константа скорости излучения k_r рассчитывается по формуле:

$$k_r(S_i \rightarrow S_0) = 2^{-1/2} f(S_i \rightarrow S_0) E^2(S_i \rightarrow S_0), \quad (6)$$

где $f(S_i \rightarrow S_0)$ есть сила осциллятора, а $E(S_i \rightarrow S_0)$ – энергия $S_i \rightarrow S_0$ электронного перехода.

Известно, что из результатов экспериментальных измерений могут быть оценены квантовый выход флуоресценции, константа скорости излучения k_r и время жизни электронно-возбужденного синглетного состояния $\tau = 1/k_d$. Из этих же данных можно определить лишь сумму констант скоростей безызлучательных процессов: $k_{ic} + k_{ST}$. В общем случае однозначно оценить отдельно каждую из этих констант не представляется возможным [16]. Теоретическое вычисление k_{ic} и k_{ST} проводится с помощью специальных квантово-химических методик (выражений) на основе теории электронных переходов в многоатомных молекулах [13].

При исследовании протонакцепторных свойств и выборе пространственной геометрической структуры комплексов РБЛ с молекулами растворителя использован метод молекулярного электростатического потенциала [14], использующий волновые функции, рассчитанные методом ЧПДП. В квантово-химическом расчете “супермолекулы” взаимодействие молекул непосредственно учитывается в гамильтониане молекулярной системы. Таким образом, в результате обычного квантово-химического расчета получается набор синглетных и триплетных состояний молекулярной системы.

Геометрическая оптимизация молекул РБЛ в основном состоянии, была выполнена как в рамках *ab initio*-метода DFT с использованием гибридного функционала B3LYP [17, 18] и базисных наборов 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), так и полуэмпирических методов AM1 [19] и PM3 [20]. Расчеты проводились в программе Gamess-US version 1 oct. 2010 (r1) [21] на вычислительном кластере СКИФ Cyberia Национального исследовательского Томского государственного университета.

Полуэмпирические методы имеют существенное преимущество перед *ab initio*-методами по времени вычислений без заметного снижения точности вычислений. Значительные затраты машинного вычислительного времени при расчете системы, содержащей 63 атома, в нашем случае не являются оправданными, так как не вносят принципиальных улучшений в результаты по оптимизации геометрии основного состояния молекулы РБЛ, полученные полуэмпирическими методами AM1 и PM3.

Отметим, что при проведении расчетов РБЛ во внимание также принимались данные по структуре молекулы, предложенной и обоснованной в работе [6] с учетом кристаллографических данных по структурным исследованиям родственных соединений [22]. Геометрическая структура и нумерация атомов в молекуле РБЛ представлена на рис. 1. Диэтиламиногруппы располагались вне плоскости пиронинового фрагмента (ПФ). ПФ включает атомы углерода C_2 – C_{14} и атом кислорода O_1 .

Центральный пириновый цикл имеет конформацию типа “ванна” с прогибом по центральной оси O_1 – C_8 -фталидный фрагмент (ФФ) при этом атомы C_8 и O_1 выходят из плоскости ПФ на 0.043 нм. ФФ включает атомы углерода C_{51} – C_{56} и C_{61} , карбонильный кислород O_{63} и атом кислорода лактонной связи O_{62} . Атом кислорода O_8 является узловым и не включается ни в один из выше указанных фрагментов молекулы РБЛ. Длины связей: бензольные C – $C = 0.14$ нм в ПФ и фталидном фрагменте, C – O (C_2 – O_1 и C_{14} – O_1) = 0.137, C – N (C_4 – N_{21} и C_{12} – N_{36}) = 0.137, C – $H = 0.108$. В диэтиламиногруппах ($N_{21}(\text{Et})_2$ и $N_{36}(\text{Et})_2$) длина N – C (N_{21} – $C_{22}(C_{29})$ и N_{36} – $C_{37}(C_{44})$) и C – H связей принималась равной 0.147 и 0.109 нм соответственно. Длина C_8 – C_{51} -связи между фрагментами составляла в расчетах 0.15, C_8 – O_{62} и C_{61} – O_{62} связи – 0.145, длина связи C_{61} – O_{63} равна 0.123, а C_{56} – $C_{61} = 0.148$ нм. Углы, кроме $\angle C_{14}O_1C_2$ и $\angle C_7C_8C_9$ (122°) пиринового цикла, выбирались равными 120° .

При квантово-химических расчетах волновых функций возбужденных состояний обычно используется равновесная геометрия основного состояния. При этом вычисляются функции, которые соответствуют франк-кондоновскому нерав-

Таблица 1. Рассчитанные физико-химические характеристики РБЛ в различных электронных состояниях в геометрии основного состояния

Состояние	$E_i (v_{\max}^{\text{ab}}), \text{см}^{-1}$	$f(P)$	$\mu, \text{Д}$	Переход	$q_{\text{ПФ}}, e$	$-q_{\text{ФФ}}, e$	$q_{\text{С8}}, e$
S_0			7.3		0.018	0.268	0.250
$S_1 (\pi\pi^*)$	29800	$<10^{-3} (x)$	7.2	$\pi_1 \rightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$	0.338	0.608	0.270
$S_2 (\pi\pi^*)$	30900	0.040 (y)	8.2	$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	0.162	0.416	0.254
$S_3 (\pi\pi^*)$	31300	0.102 (x)	9.4	$\pi_1 \rightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$	0.264	0.520	0.256
$S_4 (\pi\pi^*)$	32600 (32300)	0.157 (y)	9.6	$\pi_1 \rightarrow \pi_2^* + \pi_1^*$	0.268	0.504	0.236

Обозначения: π_1 и π_2 – π -системы ПФ и ФФ соответственно, $E_i, \text{см}^{-1}$ – рассчитанные значения энергий электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$, v_{\max}^{ab} – сопоставляемое с ними положение максимума длинноволновой полосы поглощения, f – сила осциллятора перехода, P – поляризация электронного перехода, μ – дипольный момент, $q_{\text{ПФ}}, q_{\text{ФФ}}, q_{\text{С8}}, e$ – эффективный заряд на ПФ, ФФ и атоме углерода C_8 соответственно.

новесному возбужденному состоянию. Обычно эти же волновые функции используют для расчетов констант скоростей фотофизических процессов дезактивации возбужденного состояния. При этом неявно предполагается, что $\Psi^*(r, R^o) \cong \Psi^*(r, R^*)$. Такой подход, однако, не применим в случаях большого стоковского сдвига или каких-либо фотохимических превращений в молекуле. В случае лактонной формы родамина Б стоковский сдвиг составляет от 7000 до 11000 см^{-1} . В этом случае логично ожидать существенного изменения геометрии молекулы в состоянии S_1 . В данной работе для учета изменения геометрии молекул во флуоресцентном состоянии использовалось линейное соотношение между заселенностью химической связи А–В (P_{AB}), рассчитанной по Малликену, и ее длиной: $\Delta R_{\text{AB}} \approx -k\Delta P_{\text{AB}}$, где ΔR_{AB} и ΔP_{AB} – изменение длины и заселенности (электронной плотности) химической связи при возбуждении молекулы, соответственно. Увеличение заселенности связи свидетельствует об укорочении длины химической связи, а уменьшение – об ее удлинении. Значение коэффициента k зависит от используемого квантово-химического метода и в нашем случае $k \approx 0.46$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В начале исследований был проведен расчет свободной молекулы РБЛ без учета молекул растворителя, т.е. моделировалась система РБЛ – неполярный апротонный растворитель (циклогексан, изооктан, гексан и др.). Напомним, что параметры используемого в данной работе метода ЧПДП получены для неполярных растворителей [11], поэтому при расчете свободной молекулы моделируется система молекула вещества – неполярный апротонный растворитель. Получены результаты, хорошо согласующиеся с имеющимися в работе [4] экспериментальными данными по

спектрально-люминесцентным свойствам РБЛ в неполярных апротонных растворителях.

Сопоставление экспериментального спектра поглощения для РБЛ в циклогексане [4] с результатами расчетов энергий E_i электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$ (табл. 1) позволяет следующим образом интерпретировать электронный спектр поглощения РБЛ. Сложная длинноволновая полоса поглощения ($v_{\max}^{\text{ab}} = 32300 \text{ см}^{-1}$ в циклогексане) образована четырьмя электронными переходами $\pi\pi^*$ -типа различной интенсивности, которые поляризованы как вдоль длинной Ox , так и вдоль короткой Oy оси молекулы. Наибольший вклад в образование длинноволновой полосы поглощения вносит $S_0 \rightarrow S_4$ -переход высокой интенсивности с $f_4 = 0.157$, поляризованный вдоль оси Oy .

Переход $S_0 \rightarrow S_4$ имеет $\pi_1 \rightarrow \pi_2^* + \pi_1^*$ -природу, т.е. переход в это состояние затрагивает π -системы обоих фрагментов молекулы. π_1 и π_2 – π -системы ПФ и ФФ соответственно. Единственным электронным переходом, имеющим $\pi_1 \rightarrow \pi_1$ -природу, является $S_0 \rightarrow S_2$ -переход средней интенсивности. Переход $S_0 \rightarrow S_3$ с $E_{\text{теор}} = 31320 \text{ см}^{-1}$ и $f_3 = 0.102$ формирует в электронном спектре поглощения плечо на 31500 см^{-1} . Рассчитанные энергии электронных переходов хорошо согласуются с измеренным положением максимума длинноволновой полосы поглощения, что свидетельствует о правильности предложенной расчетной модели.

Волновая функция состояния S_4 , переход в которое формирует интенсивность первой полосы поглощения, имеет следующее разложение по однократно возбужденным конфигурациям, вклад которых больше, чем 1%:

$$\Psi(S_4) = 0.48|1 \rightarrow 3'\rangle - 0.30|1 \rightarrow 5'\rangle + 0.36|1 \rightarrow 8'\rangle - 0.43|2 \rightarrow 1'\rangle + 0.33|2 \rightarrow 2'\rangle - 0.15|2 \rightarrow 4'\rangle - 0.20|2 \rightarrow 6'\rangle - 0.13|4 \rightarrow 1'\rangle.$$

Из разложения по однократно возбужденным конфигурациям видно, что наибольший вклад в $\Psi(S_4)$ дают конфигурации возбуждения электрона с занятых молекулярных орбиталей 1–4 на нижние вакантные 1'–6' и 8' МО. Следует отметить, что ЗМО 1–4 и ВМО 1'–6' являются МО π -типа, а ВМО 7', 8' – МО σ -типа. При этом ЗМО 1–3, и ВМО 5' локализованы на ПФ, а ЗМО 4 и ВМО 1', 3' и 8' – на ФФ молекулы РБЛ. ВМО 4' и 5' делокализованы по ПФ и ФФ молекулы.

После учета изменений геометрии молекулы РБЛ при переходе во флуоресцентное состояние: C_8-C_7 (C_8-C_9) = 0.147, C_8-C_{51} = 0.1525, C_8-C_{62} = 0.17, $C_{61}-C_{62}$ = 0.149 и $C_{62}-C_{63}$ = 0.1278 нм, по описной выше методике с учетом симметрии молекулы и неизменности остальных длин связей, были проведены расчеты молекулы РБЛ в геометрии S_1 -состояния. Положение полосы флуоресценции с рассчитанной энергией $E_{\text{теор}} = 25700 \text{ см}^{-1}$, образованной одним переходом $\pi\pi^*$ -типа средней интенсивности с силой осциллятора перехода $f_1 = 0.0256$, хорошо согласуется с экспериментальными данными по флуоресценции РБЛ в неполярных апротонных растворителях ($\nu_{\text{max}}^{\text{аб}} = 25150 \text{ см}^{-1}$ в циклогексане [4]). $S_1 \rightarrow S_0$ -переход $\pi_1 \rightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$ -природы поляризован вдоль короткой оси Ox молекулы. Орбитальная природа $\pi_1 \rightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$ ($\pi_1 \rightarrow \pi_2^* + \pi_1^*$) характерна для электронных переходов в возбужденной молекуле вплоть до 45000 см^{-1} . Распределение эффективных зарядов между фрагментами молекулы в S_1 -состоянии схоже с распределением в S_4 поглощающем состоянии молекулы РБЛ.

Полоса фосфоресценции РБЛ формируется переходом $\pi\pi^*$ -типа, имеющего $\pi_1 \rightarrow \pi_2$ -природу. Рассчитанная энергия T_1 -состояния для РБЛ равна 19100 см^{-1} . В литературных источниках отсутствуют данные по фосфоресценции РБЛ в неполярных апротонных растворителях. Нет сведений и о времени жизни фосфоресценции лактона. При замораживании раствора РБЛ в гексане наблюдается фосфоресценция в области 14000 – 16000 см^{-1} по положению схожая с фосфоресценцией РБ $^\pm$. Аналогичные результаты были получены авторами работы [23], которые отнесли наблюдаемую фосфоресценцию к цвиттерионной форме молекулы красителя. Действительно при охлаждении раствора РБЛ в гексане ниже температуры замерзания растворителя (-96°C) бесцветное стекло приобретает характерную яркомалиновую окраску РБ $^\pm$, образование которой обусловлено разрывом лактонной C_8-O_{62} -связи в молекуле РБЛ.

В то же время, отсутствие корреляции между экспериментальными данными по положению максимумов полос флуоресценции $\nu_{\text{max}}^{\text{аб}}$ РБЛ в полярных апротонных растворителях [4] и рассчитанными энергиями $S_i \rightarrow S_0$ электронных переходов при вариации длин связей и углов в проведенных расчетах свободной молекулы РБЛ свидетельствовало о необходимости учета влияния молекул растворителя. Для определения центров, по которым в молекуле РБЛ могут осуществляться специфические межмолекулярные взаимодействия с молекулами растворителя, использован метод МЭСП. В качестве модельного растворителя выбран дихлорметан [4].

На начальном этапе расчеты проводились для комплекса РБЛ– n молекул растворителя, в которых учитываемое число молекул растворителя принималось равным пяти. Молекулы дихлорметана ориентировались $C-N$ -связью на минимумы МЭСП, локализованные вблизи атомов азота N_{21} и N_{36} диэтиламиногрупп и атомов кислорода O_1 , O_{62} и O_{63} .

Исследования показали, что формирование системы электронных уровней и внутримолекулярных фотофизических процессов, обуславливающей наблюдаемую в [4, 24] двойную флуоресценцию, происходит уже при учете двух молекул дихлорметана, ориентированных на минимумы МЭСП вблизи O_1 и O_{63} -атомов кислорода молекулы РБЛ на расстоянии 1.8 \AA . Учет еще трех молекул растворителя, ориентированных на минимумы МЭСП вблизи атомов азота N_{21} и N_{36} диэтиламиногрупп и атома кислорода O_{62} соответственно 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 дихлорметана. Выбор данной модели обусловлен также тем, что над атомами азота диэтиламиногрупп в основном состоянии находится минимум, величина которого характерна для аминогрупп гетероциклических соединений.

При переходе в поглощающее состояние S_3 наблюдается уменьшение в три раза глубины минимума МЭСП, локализованного над атомами азота, что, вероятно, будет только ослаблять специфические межмолекулярные взаимодействия между молекулами растворителя и атомами азота, что подтверждается результатами экспериментальной работы [25]. В [25] показано, что специфические взаимодействия между протонодонорными растворителями и аминогруппами КК возможны только при $pH = -0.5$, при этом происходит протонирование аминогруппы КК, сопровождающееся коротковолновым сдвигом первой полосы поглощения, уширением и уменьшением ин-

Таблица 2. Рассчитанные физико-химические характеристики комплекса РБЛ в различных электронных состояниях в геометрии S_0 -состояния

Состояние	$E_i (v_{\max}^{ab}), \text{см}^{-1}$	$f(P)$	$\mu, \text{Д}$	Переход	$q_{\text{ПФ}}, e$	$-q_{\text{ФФ}}, e$	$q(C_8), e$	$-q_1, e$	$-q_2, e$
S_0			5.9		0.092	0.203	0.252	0.072	0.070
$S_1 (\pi\pi^*)$	29600	0.003 (x)	6.2	$\pi_1 \longrightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$	0.291	0.407	0.258	0.072	0.069
$S_2 (\pi\pi^*)$	30500	0.043 (y)	6.8	$\pi_1 \longrightarrow \pi_1^* + \pi_2^*$	0.227	0.333	0.248	0.070	0.069
$S_3 (\pi\pi^*)$	31000 (31700)	0.164 (y)	10.1	$\pi_1 \longrightarrow \pi_2^* + \pi_1^*$	0.656	0.637	0.157	0.021	0.156

Обозначения: q_1 и q_2 – эффективные заряды на молекулах дихлорметана, ориентированных на минимумы МЭСП вблизи O_1 и O_{63} атомов кислорода молекулы РБЛ на расстоянии 1.8 Å.

тенсивности на порядок полосы флуоресценции. Вблизи атомов кислорода O_1 и O_{63} обоих фрагментов молекулы в состоянии S_3 происходит увеличение отрицательного значения минимумов МЭСП, что, скорее всего, усилит взаимодействия между этими атомами и молекулами растворителя.

Схематическое изображение рассчитываемого комплекса представлено на рис. 1в. Расстояние $R(O_{63} \cdots H_{64})$ ($R(O_1 \cdots H_{69})$) в комплексе $\text{HCl}_2\text{CH-RБЛ-HCCl}_2\text{H}$ 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 согласно [24].

Результаты расчетов энергий E_i электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$ в комплексе РБЛ-2 молекулы дихлорметана в геометрии поглощающего состояния, орбитальной природы электронных состояний различных типов, сил осцилляторов f и поляризации переходов, дипольных моментов μ , эффективных зарядов q на ПФ, ФФ, C_8 и обеих молекулах дихлорметана представлены в табл. 2.

В электронных состояниях (табл. 2) распределение эффективных зарядов между ПФ и ФФ схоже с распределением эффективных зарядов, полученных при расчетах свободной молекулы РБЛ в S_0 -геометрии. В основном и возбужденных состоянием комплекса в области до 45000 см^{-1} почти весь положительный эффективный заряд комплекса локализован на пирониновой части молекулы и атоме C_8 . Также как и в свободной молекуле РБЛ, поглощающее S_3 -состояние комплекса характеризуется сравнительно большим перераспределением зарядов. При $S_0 \rightarrow S_3$ -переходе приблизительно в 3 раза увеличиваются по модулю эффективные заряды на ПФ и ФФ. На молекуле дихлорметана, ориентированной на минимум МЭСП возле O_{63} -атома кислорода 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.

С учетом экспериментальных данных по спектрам поглощения, представленных в работе [4], и данных расчета $S_0 \rightarrow S_i$ -переходов в комплексе (табл. 2), можно следующим образом интерпретировать длинноволновую полосу поглощения РБЛ в дихлорметане. Длинноволновая полоса по-

глощения с $v_{\max}^{ab} = 31700 \text{ см}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 15400 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в дихлорметане) образована тремя электронными переходами $\pi\pi^*$ -типа, которые поляризованы вдоль длинной и короткой оси молекулы. Наиболее интенсивным является $S_0 \rightarrow S_3$ -переход с силой осциллятора перехода $f_4 = 0.164$. Переходы имеют смешенную природу, в их образовании участвуют одновременно π_1 и π_2 π -системы фталидного и пиронинового фрагментов молекулы. Расчет $S_0 \rightarrow S_i$ -переходов хорошо согласуется с результатами экспериментальных данных по спектрам поглощения РБЛ в полярных апротонных растворителях, давая систему синглетных и триплетных уровней относящихся по природе, энергиям и интенсивностям переходов к РБЛ [4], что свидетельствует о правильности предложенной расчетной модели комплекса.

Отметим, что именно состояние S_3 в случае комплекс РБЛ с дихлорметаном (состояние S_4 в случае свободной молекулы РБЛ) вносит наибольший вклад в формирование интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Переходы $S_0 \rightarrow S_3$ ($S_0 \rightarrow S_4$) 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, относящейся к РБЛ, полосы двойной флуоресценции совпадают со спектром возбуждения флуоресценции (и спектром поглощения, соответственно) непосредственно РБЛ в неполярном апротонном растворителе типа бензола [3].

Одной из особенностей поглощающего S_3 -состояния комплекса является то, что $S_0 \rightarrow S_3$ -переход сопровождается значительным уменьшением заселенности связей атома C_8 с соседними атома-

Таблица 3. Рассчитанные физико-химические характеристики комплекса РБЛ в геометрии S_1 -состояния в различных электронных состояниях

Состояние	$E_i (v_{\max}^{\text{fl}}), \text{см}^{-1}$	$f(P)$	$\mu, \text{Д}$	Переход	$q_{\text{ПФ}}, e$	$-q_{\text{ФФ}}, e$	$q_{\text{С8}}, e$	$-q_1, e$	$-q_2, e$
$S_1 (\pi\pi^*)$	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

ми углерода и кислорода, что дает основание полагать, существенное увеличение длины этих связей при поглощении квантов света с энергией $31000\text{--}33000 \text{ см}^{-1}$. Учет изменения заселенностей связей атома C_8 с соседними атомами, по описанным выше методикам, позволил провести расчет комплекса в геометрии флуоресцентного состояния. Результаты расчетов комплекса РБЛ-2 молекулы дихлорметана в геометрии S_1 -состояния представлены в табл. 3

Распределение эффективных зарядов (табл. 3) между ПФ и ФФ фрагментами в S_1 -состоянии схоже с распределением эффективных зарядов в РБ^{\pm} , а в S_2 -состоянии — с распределением в свободной молекуле РБЛ. Аналогичное заключение можно сделать относительно эффективного заряда в S_1 и S_2 состояниях на атоме углерода C_8 . Оба перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ имеют поляризацию и природу аналогичную соответствующим переходам в молекулах РБ^{\pm} и РБЛ. Поэтому рассчитанные S_1 ($v_{\max}^{\text{fl}} = 17500 \text{ см}^{-1}$ в дихлорметане) и T_1 -состояния по природе, поляризации и энергии перехода могут быть отнесены к РБ^{\pm} ($S_1^{\text{РБ}^{\pm}}$). Они связаны с π_1 -системой ПФ. Рассчитанное S_2 ($v_{\max}^{\text{fl}} = 9900 \text{ см}^{-1}$ в дихлорметане), и T_2 состояния могут быть отнесены по вышеупомянутым признакам к РБЛ ($S_2^{\text{РБЛ}}$). Выше лежащие синглетные

и триплетные состояния 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.

Разложения по однократно возбужденным конфигурациям, вклад которых больше, чем 1%

Таблица 4. Рассчитанные значения констант фотофизических процессов в комплексе РБЛ с дихлорметаном в геометрии S_1

Состояние	$k_{\text{r}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{СТ}}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ВК}}, \text{с}^{-1}$	$\gamma_{\text{теор}}$	$\gamma_{\text{эксп}}$
$S_1^{\text{РБ}^{\pm}} (\pi\pi^*)$	1.7×10^7	2.58×10^7	1.2×10^7	0.31	0.35
$S_2^{\text{РБЛ}} (\pi\pi^*)$	1.4×10^6	6.78×10^7	7.3×10^6	0.018	0.026

для волновых функций S_1 , S_2 и S_3 -состояний комплекса, рассчитанные в геометрии S_1 -состояния имеют вид:

$$\Psi(S_1) = 0.90|1 \rightarrow 6'\rangle - 0.21|1 \rightarrow 7'\rangle - 0.17|1 \rightarrow 8'\rangle - 0.14|2 \rightarrow 6'\rangle + 0.11|2 \rightarrow 7'\rangle - 0.27|2 \rightarrow 8'\rangle,$$

$$\Psi(S_2) = 0.17|1 \rightarrow 6'\rangle - 0.25|1 \rightarrow 7'\rangle + 0.89|2 \rightarrow 1'\rangle - 0.17|3 \rightarrow 2'\rangle + 0.13|6 \rightarrow 2'\rangle,$$

$$\Psi(S_3) = 0.13|1 \rightarrow 1'\rangle - 0.41|1 \rightarrow 6'\rangle - 0.17|1 \rightarrow 7'\rangle - 0.64|2 \rightarrow 4'\rangle + 0.18|2 \rightarrow 6'\rangle - 0.23|2 \rightarrow 9'\rangle.$$

Из разложения следует, что наибольший вклад в волновые функции состояний дают конфигурации возбуждения электрона с занятых молекулярных орбиталей 1–3, 6 на нижние вакантные 1', 4', и 6'–8' МО. По результатам расчета коэффициентов разложения МО по АО, была определена орбитальная природа и локализация МО, формирующих волновые функции S_1 , S_2 и S_3 электронно-возбужденных синглетных состояний комплекса. Из чего можно сделать заключение, что эти МО являются МО π -типа. Все ЗМО, а также 6' и 7' ВМО локализованы на ПФ молекулы. Остальные ВМО делокализованы на ФФ и ПФ.

Оценка констант скоростей фотофизических процессов (табл. 4) для комплекса РБЛ с дихлорметаном показала, что вероятность радиационного распада $S_1^{\text{РБ}^{\pm}}$ излучающего состояния больше на один порядок величины, чем аналогичная вероятность для $S_2^{\text{РБЛ}}$ состояния: $k_{\text{r}} = 1.7 \times 10^7$ и $k_{\text{r}} = 1.4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Подобное заключение можно сделать в отношении вероятностей безызлучательной деградации этих состояний.

Вероятности распада $S_1^{\text{РБ}^{\pm}}$ и $S_2^{\text{РБЛ}}$ состояний комплекса РБЛ в канале синглет-триплетной конверсии различаются больше, чем в два с половиной раза, но имеют один и тот же порядок величины, и составляют $k_{\text{СТ}} = 2.58 \times 10^7$ и $k_{\text{СТ}} = 7.3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Вероятности деградации излучающих состояний $S_1^{\text{РБ}^{\pm}}$ и $S_2^{\text{РБЛ}}$ по каналам внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ различаются в 16 раз составляют $k_{\text{ВК}} = 1.2 \times 10^7$ и $k_{\text{ВК}} = 7.3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Значение константы $k_{\text{BK}} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ в канале $S_2 \rightarrow S_1$, позволяет рассматривать эти состояния независимо друг от друга и объясняет проявление двойной флуоресценции РБЛ в полярных апротонных растворителях. Отсутствие связи между $S_1^{\text{РБЛ}}$ и $S_2^{\text{РБЛ}}$ состояниями в канале внутренней конверсии (ВК) 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 синглетного состояния S_3 по каналу внутренней конверсии имеют значения одного и того же порядка величины $k_{\text{BK}} = 10^{11} \text{ с}^{-1}$. 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 канале ВК, а значения k_{BK} 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 цвиттерионной $\gamma_{\text{теор}} = 0.35$ ($\gamma_{\text{эксп}} = 0.31$ в дихлорметане) и лактоной форм $\gamma_{\text{теор}} = 0.018$ ($\gamma_{\text{эксп}} = 0.026$ в дихлорметане) при двойной флуоресценции РБЛ в полярных апротонных растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-512.2012.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 12-02-90008 Бел_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du J., Fan J., Peng X., et al. // Org. Lett. 2010. V. 12. № 3. P. 476.
2. Reungpatthanaphong P., Dechsupa S., Meesungnoen J. et al. // J. Biochem. Biophys. Methods. 2003. V. 53. P. 1.
3. Григорьева Т.М., Иванова В.Л., Низамов Н., Кузьмин М.Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1108.
4. Klein U.K.A., Hafner F.W. // J. Chem. Phys. Lett. 1976. V. 43. № 1. P. 141.
5. Аристов А.В., Маслов В.Г., Семенов С.Г. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. № 2. С. 201.
6. Артюхов В.Я. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 7. С. 39.
7. Артюхов В.Я., Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 7. С. 24.
8. Синельников А.Н., Артюхов В.Я. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 10. С. 3.
9. Lopez Arbeloa T., Lopez Arbeloa F., Lopez Arbeloa I., Hernandez Bartolome P. // Chem. Phys. 1992. V. 160. P. 123.
10. Lopez Arbeloa I., Rohatgi-Mukherjee K.K. // Chem. Phys. Lett. V. 128. № 5, 6. P. 474.
11. Пономарев О.А., Дорашенко А.О., Педаш Ю.Ф., Мчедлов-Петросян Н.О. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2219.
12. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 11. С. 96.
13. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука. СО РАН, 1997. 231 с.
14. Артюхов В.Я. Программы расчета молекулярного электростатического потенциала // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 418.
15. Wang X., Song M., Long Y. // J. Solid State Chemistry. 2001. V. 156. P. 325.
16. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1978. 448 с.
17. Khon W., Becke A.D., Parr R.G. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 12974.
18. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 1040.
19. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902.
20. Dewar M.J.S. // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
21. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
22. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органических веществ. Данные структурных исследований. М.: Наука, 1980. 648 с.
23. J. Karpiuk, Grabowski Z.R., De Schryver F.C. Photo-physics of the Lactone Form of Rhodamine // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3247.
24. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович И.Б. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 10. С. 963.
25. Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Данилова В.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 6. С. 1475.