

О.В. Смирнов, В.Я. Артюхов

Двойная флуоресценция в молекулах донорно-акцепторного типа

*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете*

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Проведено квантово-химическое изучение флуоресцентных свойств в молекулах донорно-акцепторного типа с учетом взаимодействия с полярным растворителем. Предлагается механизм образования двухполосной аномальной флуоресценции для полярных молекул. Предполагается, что при взаимодействии полярной молекулы с полярным растворителем происходит образование сильной водородной связи и образуется комплекс «молекула – полярный растворитель», в котором возможно появление излучающего состояния с большим Stokesовым сдвигом.

Введение

Двухполосная флуоресценция 4-диметиламинобензонитрила (ДМАБН) впервые наблюдалась более 40 лет назад [1]. С тех пор это явление было зарегистрировано в спектрах флуоресценции еще нескольких органических соединений донорно-акцепторного типа. Двойная флуоресценция не наблюдается в газовой фазе, а проявляется только как взаимодействие молекулы с растворителем. Во всех случаях молекулы являются сильно полярными, и аномальная флуоресценция регистрируется в полярных растворителях. Молекула ДМАБН является наиболее изученной и экспериментально и теоретически. Существуют различные модели для объяснения двойной флуоресценции.

Традиционно излучение во второй полосе флуоресценции, наиболее сдвинутой в длинноволновую сторону спектра, связывают с электронным переходом из возбужденного синглетного состояния с большим внутримолекулярным переносом заряда (электронной плотности). Наиболее распространена гипотеза так называемой «TICT-модели», предложенной Грабовским [2], согласно которой состояние с переносом заряда связано с поворотом диметиламиногруппы из плоскости молекулы в плоскость, перпендикулярную относительно ароматического кольца.

Методы исследования

Проблема «структура – оптические свойства» имеет два взаимодополняющих аспекта. Обычно рассматривается изменение оптических свойств с изменением структуры молекулы (например, при введении различного типа заместителей). Это направление исследований является в настоящее время ос-

новным и достаточно плодотворным. Возможно, однако, и противоположное рассмотрение – установление структуры вещества по известным спектральным свойствам. Впервые в явном виде такой подход был применен Веллером [3] для объяснения аномально большого Stokesового сдвига флуоресценции в соединениях с внутримолекулярной водородной связью (производные салициловой кислоты).

С учетом эквивалентности поглощения и излучения света при заданной структуре молекулы изменение оптического свойства было объяснено изменением геометрической структуры во флуоресцентном состоянии (фотоперенос протона).

Так и для объяснения двойной флуоресценции основным направлением в известных теоретических работах по данной проблеме стало возможное геометрическое изменение структуры молекулы. Квантово-химические расчеты в работе [4] показали, что при выборе TICT-модели истинная природа состояния с переносом заряда является фактически запрещенной. Как известно из эксперимента [5], время нарастания флуоресценции слабо зависит от вязкости растворителя, что не согласуется с данной моделью. Мы решили рассмотреть это явление, не прибегая к модели с поворотом, основываясь на предположении, что в растворе образуется комплекс молекулы с полярным растворителем. Расчеты комплексов проводились в рамках модели «супермолекулы».

Проведено исследование квантово-химической электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств ряда молекул донорно-акцепторного типа (табл. 1). Расчеты проводились методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со спектроскопической параметризацией [6, 7]. При исследовании протоноакцепторных

свойств молекул, а также для определения вероятных структур комплексов «молекула — растворитель» использовался метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Основная идея метода МЭСП состоит в том, что во многих типах межмолекулярного взаимодействия (ионные и электрофильные реакции, образование водородной связи и донорно-акцепторных комплексов) главную роль играют электрические кулоновские взаимодействия. Исходя из этого, МЭСП определяется как энергия электростатического взаимодействия электронного распределения молекулы с положительным точечным единичным зарядом, помещенным в заданной точке окружающего молекулу пространства. Хорошим физическим аналогом такого «пробного» заряда является протон. Поэтому данный метод особенно эффективен при анализе реакций протонирования и образования водородной связи.

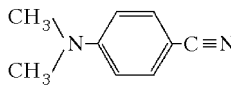
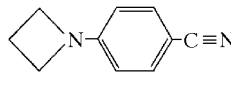
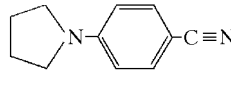
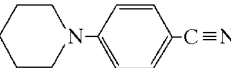
Для учета изменений геометрии молекул во флуоресцентном состоянии использовалось линейное соотношение между заселенностью химической связи $A-B$ (P_{AB}), рассчитанной согласно [8], и ее длиной: $\Delta R_{AB} \approx -0,46 \cdot \Delta P_{AB}$, где ΔR_{AB} и ΔP_{AB} — изменения длины и заселенности (электронной плотности) химической связи при возбуждении молекулы соответственно. Увеличение заселенности связи свидетельствует об ее укорочении, уменьшение — об удлинении. Предполагается, что изменения валентных и торсионных углов обусловлены только изменением длин связей.

Результаты и обсуждения

Расчет молекул в газовой фазе показал, что все исследуемые объекты имеют схожие спектрально-люминесцентные характеристики для состояний S_1 и S_2 , как по силе осциллятора, так и по константам скорости радиационного перехода (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристики электронных переходов в исследуемых молекулах: энергия электронных состояний E (см^{-1}), силы осцилляторов f и константы скоростей радиационных переходов k_r

Молекула	Состояние	E	f	$k_r, \text{с}^{-1}$
	$S_1(\pi\pi^*)$	34460	0,0328	$3,8 \cdot 10^7$
	$S_2(\pi\pi^*)$	37740	0,5671	$5,7 \cdot 10^8$
	$S_1(\pi\pi^*)$	34060	0,0467	$3,8 \cdot 10^7$
	$S_2(\pi\pi^*)$	37540	0,5791	$5,7 \cdot 10^8$
	$S_1(\pi\pi^*)$	34770	0,0291	$2,5 \cdot 10^7$
	$S_2(\pi\pi^*)$	37950	0,5405	$5,5 \cdot 10^8$
	$S_1(\pi\pi^*)$	34840	0,0279	$2,4 \cdot 10^7$
	$S_2(\pi\pi^*)$	37810	0,5492	$5,5 \cdot 10^8$

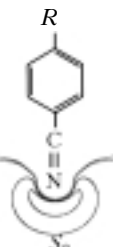
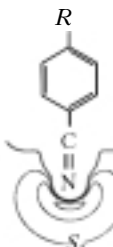
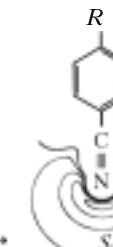




По силе осциллятора переход $S_1 \rightarrow S_0$ является слабо разрешенным, а переход $S_1 \rightarrow S_2$ — разрешенным. Рассчитанный дипольный момент молекул в основном состоянии составляет 7–8 Д, а по состояниям S_1 и S_2 — соответственно порядка 10 и 13 Д. Таким образом, исследуемые молекулы сильно полярные, причем в состоянии S_2 молекулы более полярные, чем в состоянии S_1 .

Перераспределение электронной плотности по состояниям показало, что в возбужденных состояниях происходят значительные изменения электронной плотности на атомах и связях. При возбуждении молекулы электронная плотность перераспределяется в состоянии S_1 на бензольное кольцо, а в состоянии S_2 происходит отток на циангруппу.

Расчет молекулярного электростатического потенциала показал, что в основном состоянии в плоскости бензольного кольца молекул минимум потенциала расположен на циангруппе, также присутствуют незначительные минимумы МЭСП над и под плоскостью кольца. Рассчитанные величины минимумов МЭСП представлены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные величины минимумов МЭСП для молекул по циангруппе по состояниям S_0, S_1, S_2

R-	Величина МЭСП по состояниям ($S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$), кДж/моль		
			
	-417,8	-452,8	-570,2
	-421,5	-451,29	-572,5
	-412,3	-456,0	-575,2
	-412,2	-455,1	-571,3

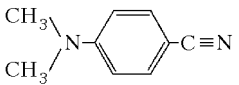
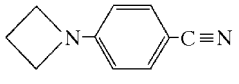
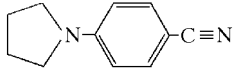
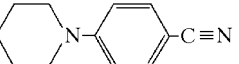
В состоянии S_1 потенциальный минимум на циангруппе увеличивается за счет притока электронной плотности, а минимум над кольцом убывает и растекается. И наконец, в состоянии S_2 остается один глубокий минимум на циангруппе (см. табл. 2), который лежит в плоскости самой молекулы. Из

этого следует, что в состояниях S_1 и S_2 водородная связь с протонодонорным растворителем будет образовываться через циангруппу.

В качестве растворителя брали воду. Из литературы известно, что в воде образуются структуры типа H_3O^+ и H_5O_2^+ , и, таким образом, нами рассматривается комплекс типа «молекула – полярный растворитель». Растворитель подводился согласно рассчитанным значениям МЭСП к циангруппе. Как показал расчет, нейтральная вода не оказывает каких-либо значительных изменений на фотофизические процессы в молекулах. Поэтому был рассмотрен комплекс с ионными формами H_3O^+ и H_5O_2^+ . Расстояние $R_{(\text{N}\dots\text{O})}$ от азота N до кислорода O бралось 2,8 Å, а расстояние $R_{(\text{N}\dots\text{H})}$ изменялось в пределах от 1,4 до 1,8 Å. По результатам расчета видно (табл. 3), что при расстояниях 1,7–1,8 Å происходит инверсия уровней S_1 , S_2 .

Таблица 3

Характеристики электронных переходов в комплексах «молекула + H_3O^+ »: энергия электронных состояний E (см^{-1}), силы осцилляторов f и константы скоростей радиационных переходов k_r , с^{-1}

Молекула + H_3O^+ , ($R_{\text{N}\dots\text{H}}$, Å)	Состояние	E	f	k_r
	$S_1(\pi\pi^*)$	33810	0,627	$5,03 \cdot 10^8$
	$S_2(\pi\pi^*)$	33890	0,025	$2,01 \cdot 10^7$
	$S_1(\pi\pi^*)$	33360	0,669	$5,27 \cdot 10^8$
	$S_2(\pi\pi^*)$	33550	0,033	$2,7 \cdot 10^7$
	$S_1(\pi\pi^*)$	33810	0,603	$4,9 \cdot 10^8$
	$S_2(\pi\pi^*)$	34090	0,021	$1,6 \cdot 10^7$
	$S_1(\pi\pi^*)$	33670	0,624	$5,0 \cdot 10^8$
	$S_2(\pi\pi^*)$	33950	0,021	$1,7 \cdot 10^7$

При дальнейшем уменьшении расстояния $R_{(\text{N}\dots\text{H})}$ наблюдается увеличение энергетического интервала ΔE (рис. 1, а).

Флуоресценция происходит из равновесного состояния S_1 , геометрия которого может отличаться от геометрии основного состояния даже для фотоустойчивых молекул. Чтобы учесть это обстоятельство, для комплекса были рассчитаны изменения длин связей и проведены расчеты для равновесной геометрии состояния S_1 . Зависимость энергии S_1 и S_2 состояний от положения протона в комплексе «молекула – полярный растворитель» для геометрии состояния S_1 представлена на рис. 1, б. Энергетический интервал для геометрии флуоресцентного состояния составляет порядка 3000 см^{-1} . При перемещении протона от гидроксония к азоту циангруппы наблюдается увеличение энергетического интервала.

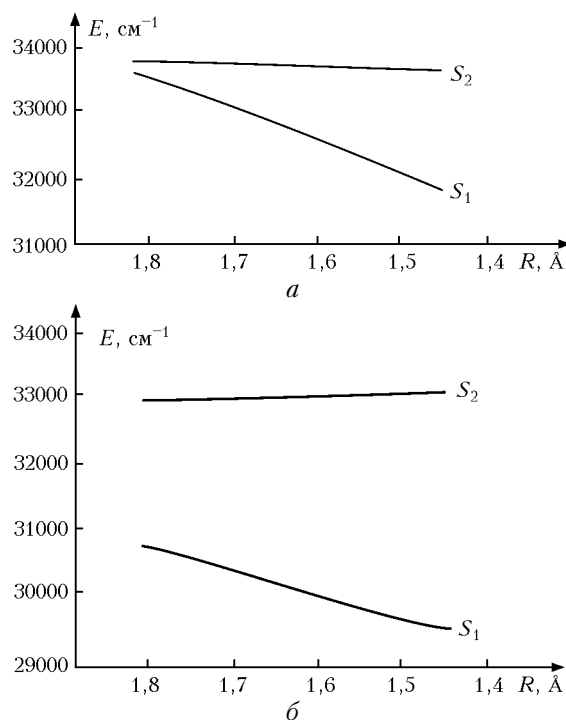


Рис. 1. Зависимость энергии состояний S_1 и S_2 от расстояния $R_{(\text{N}\dots\text{H})}$ при $R_{(\text{N}\dots\text{O})} = \text{const}$ в геометрии состояния S_0 (а) и S_1 (б)

Выводы

Таким образом, проведено квантово-химическое исследование флуоресцентных свойств молекул донорно-акцепторного типа, в том числе с учетом их взаимодействия с полярным растворителем. Проанализированы возможности образования аномальной флуоресценции для полярных молекул. Предложена модель, в которой при взаимодействии полярной молекулы с полярным растворителем происходит образование сильной водородной связи и ионного комплекса «молекула – растворитель». Перенос протона от растворителя к молекуле может происходить достаточно быстро ($< 0,1 \text{ нс}$) и почти не зависит от вязкости растворителя.

В рамках предложенной модели в молекуле возможно появление второго излучающего состояния с большим стоковым сдвигом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Е02-3.2-448).

1. Lippert E., Luder W., Moll F., Nagele W., Boos H., Prigge H., and Blankenstein Seibold. Umwandlung von Elektronenanregungsenergie // *Angew. Chem.* 1961. V. 73. P. 695–706.
2. Grabowski Z.R. Excited states with full separation of charges // *Acta Phys. Polon. A.* 1985. V. 71. N 5. P. 743–754.
3. Weller A.Z. Innermolekularer Photonenübergang im angeregten Zustand // *Z. für Elektrochem.* 1956. B. 60. S. 1144–1147.
4. Артохов В.Я., Смирнов О.В. Механизм образования двойной флуоресценции в молекуле 4-диметилами-

- нобензонитрила // Изв. вузов. Физ. 2003. № 5. С. 45–48.
5. *Struve W.S., Rentzepis P.M.* Formation and decay of dual fluorescences in *p*-dimethylaminobenzonitrile // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1533–1539.
6. *Артюхов В.Я., Галеева А.И.* Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96–100.
7. *Артюхов В.Я.* Программа расчета молекулярного электростатического потенциала // Ж. структ. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 418–422.
8. *Mulliken R.S.* Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave function // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833–1840.

O.V. Smirnov, V.Ya. Artyukhov. **Dual fluorescence in donor-acceptor molecules.**

The quantum chemical study of fluorescent properties in molecules of a donor-acceptor type with allowance for interaction with a polar solvent is conducted. The mechanism of formation of double fluorescence for polar molecules is offered. It is supposed that at interaction of a polar molecule with a polar solvent a strong hydrogen bond is formed and the complex molecule-polar solvent is produced, in which appearance of a radiative state with large Stokes shift is possible.