

О.В. Долгова, *Н.Ю. Васильева, *И.В. Соколова

Квантово-химическое изучение влияния атома азота на спектрально-люминесцентные характеристики молекулы *транс*-стильбена

Томский государственный университет,
*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 7.10.2001 г.

С помощью квантово-химического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП/С) проведены расчеты молекулы *транс*-стильбена и ее замещенной формы: 4-метил-3'-азастильбена. Построены и проанализированы схемы энергетических уровней, получены константы скоростей различных фотопроцессов в обеих молекулах. На основе полученных данных изучено влияние атома азота на спектральные свойства молекулы *транс*-стильбена.

Введение

Известно, что *транс*-диарилэтилены, к которым относится стильбен, флуоресцируют, но не фосфоресцируют [1]. Квантовый выход флуоресценции *транс*-стильбена при комнатной температуре составляет 0,03 – 0,08, а время жизни флуоресценции порядка 100 пс [2]. Главной причиной столь низкого квантового выхода является реакция фотоизомеризации, которая с большей вероятностью протекает в возбужденном состоянии. Основными каналами распада возбужденного состояния *транс*-стильбена являются безызлучательная дезактивация в основное состояние и фотоизомеризация молекулы, в результате которой образуется *цис*-форма в основном состоянии; излучательный процесс дезактивации возбужденного состояния *транс*-стильбена маловероятен.

Экспериментальные данные показывают, что спектр поглощения растворов стильбена (в спирте, метилциклогексане, гексане, петролейном эфире, метиловом и этиловом спиртах, изооктане, метилпентане) содержит интенсивную длинноволновую полосу в области 320 – 270 нм с частично разрешенной колебательной структурой уже при комнатной температуре [1]. Для *транс*-изомера в этаноле $\lambda_{\text{погл}} = 308$ нм, $\epsilon_{\text{max}} = 28500$ л/(моль · см) [3]. Поскольку квантовый выход флуоресценции *транс*-стильбена в растворах при комнатной температуре составляет 0,03 – 0,08 и время жизни флуоресценции ~100 пс, то при наличии таких фотофизических свойств трудно ожидать, что *транс*-стильбен способен генерировать лазерное излучение. Однако сравнительно недавно была обнаружена генерация этого соединения при накачке эксимерным лазером ХеСl* с длиной волны излучения 308 нм [4]. В условиях эксперимента создавались такие условия, когда заселялись самые нижние колебательные уровни S_1^* -состояния. Высокая интенсивность и крутой передний фронт импульса накачки, а также высокие концентрации *транс*-стильбена ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) приводили к генерации вынужденного излучения до того, как молекула успевала преодолеть потенциальный барьер за счет энергии теплового движения окружающих молекул и перейти в *цис*-форму.

Молекула 4-метил-3'-азастильбена (рис. 1), которую далее будем называть просто азастильбеном, представляет собой стильбен, имеющий в своей структуре гетероцикличе-

ский атом азота и метильную группу. Неподделенная пара электронов локализована на *n*-орбитали атома азота и не сопряжена с π -электронами фенильного кольца. В системе электронно-возбужденных состояний появляются переходы *пл**-типа. Исследуемая молекула азастильбена относится к IV типу молекул по классификации Нурмухаметова–Шигорина–Плотникова. У молекулы такого типа состояниями S_1^* и T_1 являются $S_{\text{пл}^*}$ и $T_{\text{пл}^*}$ соответственно. Длинноволновую полосу поглощения будет формировать *пл**-переход. В молекулах такого типа велика вероятность интеркомбинационной конверсии $S_{\text{пл}^*} \sim T_{\text{пл}^*}$ и происходит эффективное заселение фосфоресцентного $T_{\text{пл}^*}$ -состояния. Характерной особенностью таких молекул является то, что *пл**-полоса поглощения скрыта более интенсивными *пл**-полосами [1].

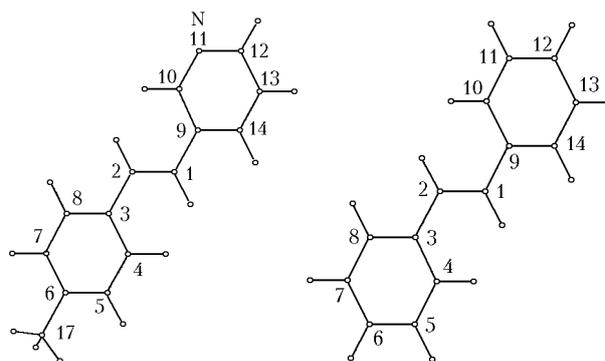


Рис. 1. Структура молекул *транс*-стильбена и азастильбена

Обычно заместители изменяют структуру и интенсивность полос спектра исходного соединения, не меняя их числа, и вызывают, как правило, bathochromное смещение и повышение интенсивности полос. Заместители типа $-\text{CH}_3$ приводят почти всегда к размытию структуры электронных полос спектра [1]. Результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств метилзамещенных стильбена приводятся в статье [4]. Показано, что метилзамещение в различных положениях фенильных колец *транс*-стильбена незначительно влияет на положение спектров поглощения и флуоресценции. Авторами статьи [4] также эксперименталь-

но исследовались спектральные характеристики различных азазамещенных стильбена. Показано, что введение гетероциклического азота в одно из фенильных колец приводит к увеличению выхода флуоресценции в три раза как в этаноле, так и в гексане. Однако эффективность генерации при этом остается такой же, что и у *транс*-стильбена. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства азастильбена приведены в табл. 1.

Метод расчета

При расчетах нами был использован полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием со спектроскопической параметризацией (ЧПДП/С) [5–7]. В.Я. Артюховым с соавторами был создан пакет компьютерных программ, позволяющих проводить расчеты спектральных свойств для широкого класса молекул. Метод параметризован таким образом, чтобы воспроизводить энергию возбужденных состояний, используя для этого ограниченный учет конфигурационного взаимодействия с включением одновозбужденных конфигураций.

Важнейшим достоинством метода ЧПДП/С является правильное описание синглетных и триплетных термов, а также правильный учет основных типов взаимодействия. Метод позволяет достаточно точно рассчитать моменты переходов, силы осцилляторов для переходов между возбужденными состояниями, энергии возбужденных состояний. Достаточно точно определяются природа полос поглощения, тип перехода. Оценки скоростей процессов внутренней конверсии проводились по формулам, описанным в [7]. Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определялась на основе матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия в одноцентровом приближении [7].

Преимущество используемого нами метода ЧПДП/С состоит в том, что мы можем прогнозировать излучательные свойства рассчитываемой молекулы. Построив энергетическую схему уровней электронно-возбужденных состояний, зная силы осцилляторов, дипольные моменты переходов, констант скоростей фотофизических процессов, мы получаем возможность интерпретировать, моделировать те или иные процессы, которые могут происходить в молекуле после акта поглощения кванта света.

Т а б л и ц а 1

Спектрально-люминесцентные характеристики азастильбена [4]

$\lambda_{\text{погл}}, \text{нм}$		$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$		Квантовый выход флуоресценции		$\lambda_{\text{ген}}, \text{нм}$		кпд, %	
Этанол	Гексан	Этанол	Гексан	Этанол	Гексан	Этанол	Гексан	Этанол	Гексан
313	312,5	374	362	0,18	0,32	374,8	361,8	2,1	6,0

Результаты расчета и их обсуждение

В ходе расчетов было получены спектральные данные для плоского *транс*-стильбена и азастильбена. Введение атома азота не нарушает ароматичности гетероциклического кольца, неподеленная пара азота не участвует в ароматической системе, и ароматический секстет практически не нарушается. На основании полученных расчетов были построены энергетические схемы расположения занятых и вакантных молекулярных орбиталей (МО) молекулы *транс*-стильбена и определена их природа (рис. 2). Из схемы видно, что самые верхние занятые МО – с энергией от $-7,65$ до $-11,12$ эВ π -типа. При возбуждении молекулы наблюдаются электронные переходы с этих занятых орбиталей на низшие свободные π^* - и σ^* -типа. Длинноволновую полосу будет формировать переход $\pi\pi^*$ -типа с длиной волны 287 нм (переход с 34-й занятой на 35-ю вакантную МО, рис. 3), силой осциллятора $\sim 1,15$; дипольный момент молекулы *транс*-стильбена равен нулю как в основном, так и в возбужденных состояниях из-за высокой симметрии молекулы (табл. 2).

Для молекулы плоского *транс*-стильбена волновую функцию первого возбужденного синглетного состояния будут формировать следующие переходы с занятой МО на свободную:

$$\psi(S_1) = 0,968 | 34 \rightarrow 35 \rangle + 0,150 | 34 \rightarrow 36 \rangle + 0,164 | 31 \rightarrow 38 \rangle.$$

По результатам расчета оценены константы скоростей различных фотопроцессов в молекуле *транс*-стильбена. Так как радиационная константа (10^8 с^{-1}) на несколько порядков больше константы безызлучательной конверсии в состояние S_0 (10^4 с^{-1}), можно сказать, что радиационный канал распада возбужденного состояния молекулы плоского *транс*-

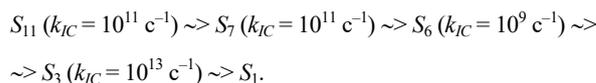
стильбена преобладает над безызлучательным. Тем не менее большая вероятность процесса изомеризации приводит к тому, что в растворителе квантовый выход флуоресценции этой молекулы мал ($0,03\text{--}0,08$ [2]).

Т а б л и ц а 2

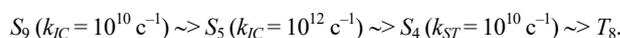
Спектральные характеристики плоского *транс*-стильбена

Состояние	Природа	Длина волны, нм	Сила осциллятора
S_1	$\pi\pi^*$	287	1,149
S_2	$\pi\pi^*$	276	0,000
S_3	$\pi\pi^*$	276	0,041
S_4	$\pi\sigma^*$	250	0,000
S_5	$\pi\sigma^*$	239	0,003
S_6	$\pi\pi^*$	223	0,000
S_7	$\pi\pi^*$	210	0,000
S_8	$\pi\pi^*$	209	0,654
S_9	$\pi\sigma^*$	208	0,000
S_{10}	$\pi\pi^*$	202	0,726

Возможны два канала деградации энергии молекулы с более высоких синглетных состояний. Первый канал – распад происходит через синглетные состояния $\pi\pi^*$ природы (рис. 3):



При заселении же синглетных возбужденных состояний $\pi\sigma^*$ -типа через эффективную синглет-триплетную конверсию между состояниями S_4 , $\pi\sigma^*$ и T_8 , $\pi\pi^*$ возможен триплетный распад возбужденного состояния:



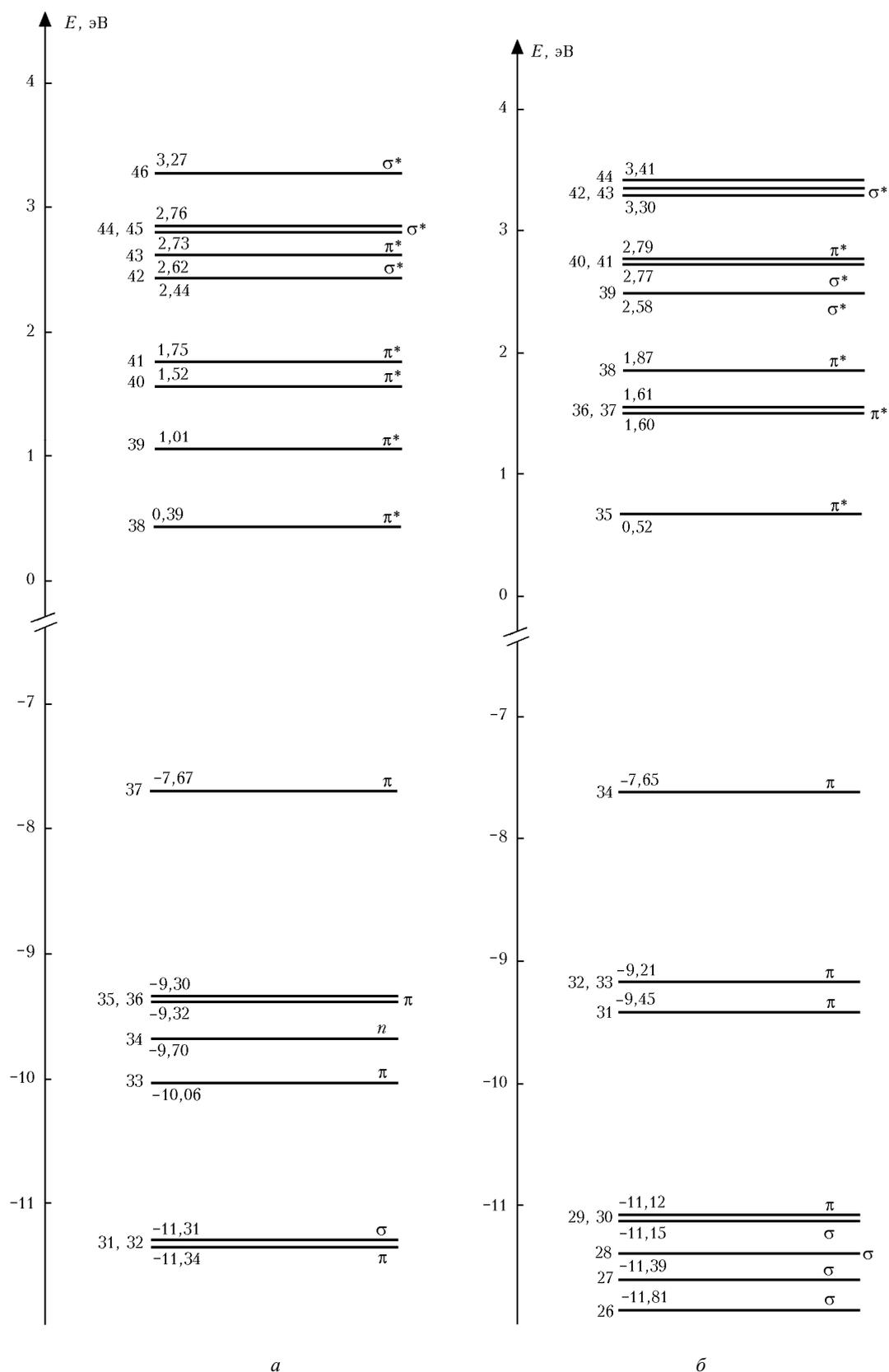


Рис. 2. Энергия занятых и вакантных молекулярных орбиталей: *a* – плоская форма азастильбена; *б* – плоская форма *транс*-стильбена

В молекуле азастильбена появляются МО n -типа (34-я занятая МО с энергией $-9,7$ эВ, см. рис. 2) и соответственно электронные переходы $n\pi^*$ -типа. Самая верхняя занятая МО π -типа имеет энергию $-7,67$ эВ, длинноволновую полосу поглощения будет формировать переход $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа с длиной волны 287 нм (переход с 37-й верхней занятой

МО на 38-ю низшую свободную МО). Верхние занятые МО у молекул азастильбена и *транс*-стильбена по энергии практически одинаковы, нижняя свободная МО на 0,13 эВ ниже для азастильбена (см. рис. 2). Наблюдаемое bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения азастильбена обусловлено понижением нижней свободной МО.

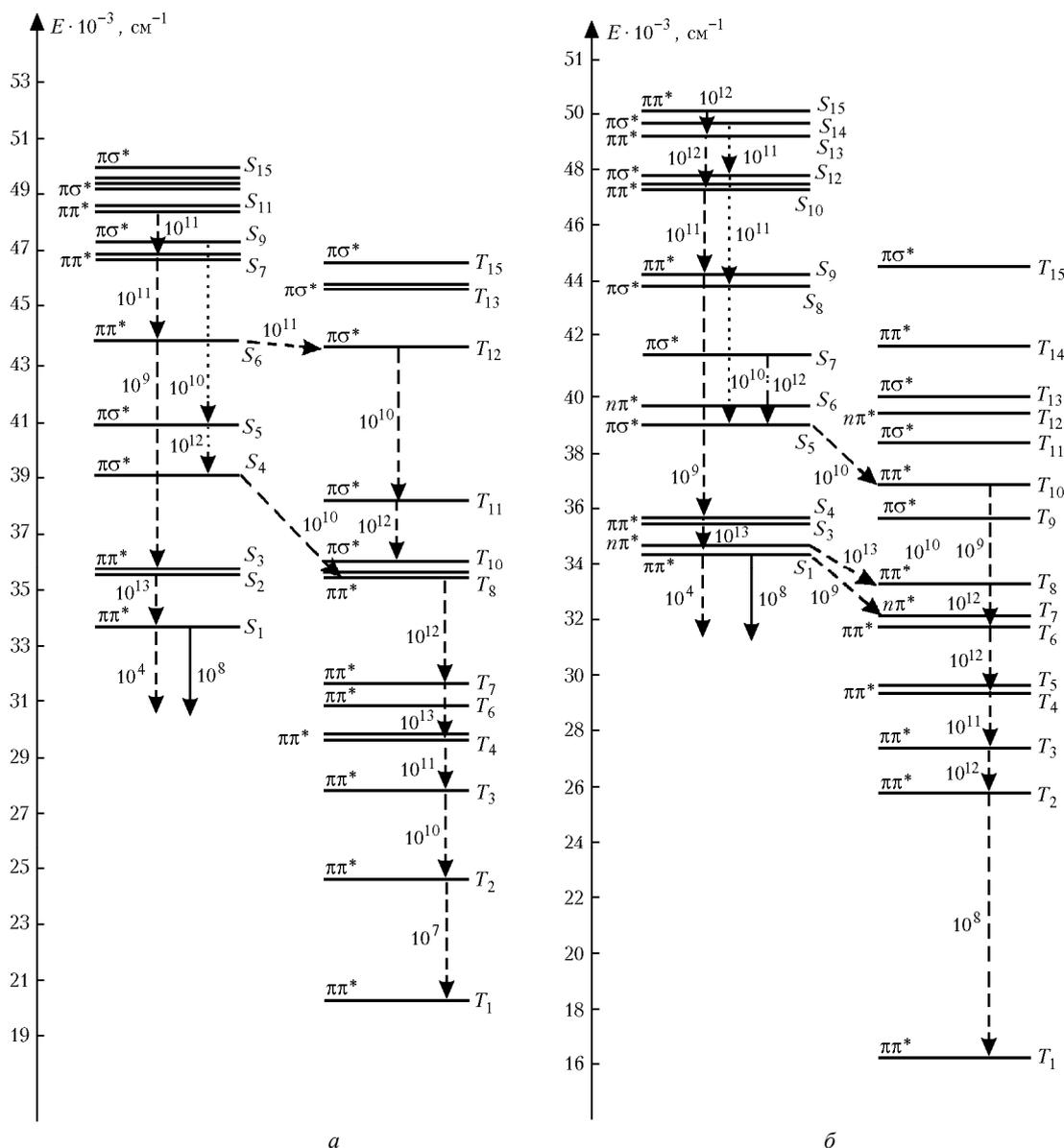


Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний, рассчитанная квантово-химическим методом ЧПДП/С: а – плоская форма *транс*-стильбена; б – плоская форма азастильбена

Для молекулы азастильбена волновые функции первых двух возбужденных синглетных состояний будут формировать следующие переходы с занятой на свободную МО:

$$\psi(S_1, \pi\pi^*) = 0,952 | 37 \rightarrow 38 \rangle + 0,145 | 37 \rightarrow 40 \rangle - 0,167 | 35 \rightarrow 41 \rangle,$$

$$\psi(S_2, n\pi^*) = -0,851 | 34 \rightarrow 39 \rangle - 0,475 | 34 \rightarrow 38 \rangle + 0,150 | 34 \rightarrow 41 \rangle.$$

Введение гетероцикла и метильной группы нарушило симметрию стильбена относительно этиленовой связи, и молекула азастильбена приобрела дипольный момент

(табл. 3). Возникновение дипольного момента можно объяснить, рассмотрев результаты табл. 4–6 по изменению электронной плотности на атомах углерода и атоме азота для молекул *транс*- и азастильбена. Видно, что в молекуле азастильбена атом азота (11-й атом, табл. 4) в основном состоянии S_0 обладает очень большим отрицательным зарядом по сравнению с другими атомами (за счет существования у азота неподеленной пары электронов) и электронная плотность атомов углерода фенильных колец смещается в сторону атома азота. Разбив молекулу азастильбена на фрагменты (фенильные кольца с заместителями и двойная

Спектральные характеристики азастильбена

Состояние	Природа	Длина волны, нм	Сила осциллятора	Дипольный момент, Д
S_1	$\pi\pi^*$	292	1,201	4,60
S_2	$n\pi^*$	289	0,006	1,75
S_3	$\pi\pi^*$	281	0,063	3,56
S_4	$\pi\pi^*$	280	0,031	7,23
S_5	$\pi\pi^*$	256	0,000	3,99
S_6	$n\pi^*$	251	0,000	2,11
S_7	$\pi\sigma^*$	242	0,005	3,56
S_8	$\pi\pi^*$	229	0,001	4,93
S_9	$\pi\pi^*$	226	0,001	4,86
S_{10}	$\pi\pi^*$	211	0,164	7,52

Таблица 4

Эффективные заряды атомов при возбуждении молекул *транс*- и азастильбена

Номер атома	Азастильбен						<i>Транс</i> -стильбен					
	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
1	-0,056	-0,045	-0,100	0,002	0,020	-0,032	-0,041	-0,056	-0,009	-0,017	-0,014	0,035
2	-0,038	-0,082	-0,89	0,005	0,034	-0,015	-0,041	-0,056	-0,009	-0,017	-0,014	0,035
3	-0,007	0,046	-0,030	0,039	0,059	-0,051	0,005	0,010	0,024	0,019	-0,103	-0,071
4	-0,020	-0,016	-0,035	-0,073	0,002	0,003	-0,023	-0,019	-0,034	-0,030	-0,003	-0,075
5	-0,034	-0,019	-0,037	-0,095	-0,011	-0,016	-0,024	-0,027	-0,051	-0,047	-0,013	-0,040
6	0,005	0,047	-0,027	0,052	0,076	0,100	-0,027	-0,018	-0,002	-0,007	0,073	0,073
7	-0,032	-0,019	-0,036	-0,088	-0,014	-0,015	-0,023	-0,026	-0,050	-0,045	-0,023	-0,015
8	-0,017	-0,012	-0,033	-0,072	0,008	-0,014	-0,021	-0,017	-0,031	-0,028	-0,039	-0,007
9	0,002	-0,020	0,051	0,019	0,045	-0,152	0,005	0,01	0,024	0,019	-0,103	-0,071
10	0,167	0,215	0,012	0,189	0,016	0,193	-0,023	-0,019	-0,034	-0,030	-0,003	-0,075
11	-0,442	-0,469	0,015	-0,460	-0,580	-0,434	-0,024	-0,027	-0,051	-0,047	-0,013	-0,040
12	0,159	0,100	0,174	0,165	0,180	0,228	-0,027	-0,018	-0,002	-0,007	0,073	0,073
13	-0,027	-0,019	-0,073	-0,026	-0,072	-0,028	-0,023	-0,026	-0,050	-0,045	-0,023	-0,015
14	0,026	-0,040	-0,163	0,015	-0,100	-0,036	-0,021	-0,017	-0,031	-0,028	-0,039	-0,007
17	-0,013	-0,006	-0,012	-0,007	-0,005	-0,014	-	-	-	-	-	-

Таблица 5

Эффективные заряды на фрагментах атомов в основном и возбужденном состояниях молекулы *транс*-стильбена

Номер фрагмента	Номер атома, вошедшего во фрагмент	Изменение зарядов					
		S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
1	9 – 14, 20 – 24	-0,001	0,014	-0,033	-0,026	-0,013	-0,058
2	3 – 8, 15 – 19	-0,001	0,014	-0,033	-0,026	-0,013	-0,058
3	1, 2, 25, 26	0,002	-0,027	0,066	0,051	0,025	0,115

Таблица 6

Эффективные заряды на фрагментах атомов в основном и возбужденном состояниях молекулы азастильбена

Номер фрагмента	Номер атома, вошедшего во фрагмент	Изменение зарядов					
		S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
1	11	-0,442	-0,469	0,015	0,460	0,580	0,434
2	9 – 14, 20 – 23	-0,009	-0,096	0,129	0,091	-0,475	-0,141
3	1, 2, 24, 25	-0,005	-0,041	-0,049	0,087	0,322	-0,001
4	3 – 8, 15 – 19, 26 – 28	0,014	0,137	-0,080	-0,178	0,153	0,142

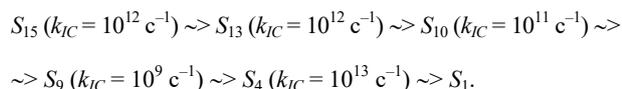
Дипольный момент молекулы *транс*-стильбена равен нулю, так как она обладает симметрией относительно двойной этиленовой связи C = C. Распределение электронной плотности между атомами в основном и возбужденных состояниях молекулы *транс*-стильбена будет подчи-

няться некоторой симметрией, причем значения зарядов на соответствующих симметричных атомах будут одинаковыми (см. табл. 4). Если рассматривать изменение электронной плотности на фрагментах молекулы *транс*-стильбена (фенильные кольца и двойная этиленовая связь),

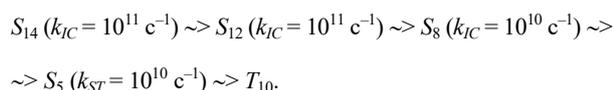
то у симметричной молекулы вся электронная плотность в основном состоянии будет локализована на фенильных кольцах, электронный заряд которых отрицателен. В первом синглетном возбужденном состоянии наблюдается перенос электронного заряда с фенильных колец на этиленовую связь C=C (см. табл. 5).

Расчет показывает, что полосы $\pi\pi^*$ -типа в экспериментальном спектре поглощения азастильбена наблюдаться не будут. В частности, полоса поглощения $S_0 \rightarrow S_2$ не будет наблюдаться, так как полосу $\pi\pi^*$ -типа будет перекрывать более интенсивная полоса $\pi\pi^*$ -типа.

При попадании молекулы на более высокие синглетные возбужденные состояния возможна деградация энергии через синглетные состояния $\pi\pi^*$ природы в состояние S_1 (см. рис. 3):



При заселении высоких синглетных возбужденных состояний $\pi\sigma^*$ -типа возможен триплетный распад через синглет-триплетную конверсию между состояниями S_5 , $\pi\sigma^*$ и T_{10} , $\pi\pi^*$ (см. рис. 3):



Триплетный механизм распада возбужденного состояния также реализуется при попадании молекулы в S_7 , $\pi\sigma^*$ -состояние:



Сравнив радиационную константу (10^8 c^{-1}), константу безызлучательной конверсии в состояние S_0 (10^4 c^{-1}) и константы синглет-триплетной конверсии из состояния S_1 в T_7 ($k_{ST} = 10^9 \text{ c}^{-1}$) и S_2 в T_8 ($k_{ST} = 10^{13} \text{ c}^{-1}$), можно сделать вывод,

что из всех процессов наиболее вероятен переход молекулы азастильбена в триплетное состояние.

Экспериментальные данные [4] показывают, что введение гетероциклического азота в одно из фенильных колец приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции по сравнению с *транс*-стильбеном приблизительно в 3 раза в зависимости от растворителя ($\Phi_{\text{транс}} = 0,03-0,08$; $\Phi_{\text{аза}} = 0,18-0,32$). Увеличение силы осциллятора, интенсивности первого перехода связаны с переносом электронной плотности на гетероатом азота. Однако квантовый выход для молекулы азастильбена остается мал по сравнению с единицей, и эффективность генерации остается низкой (кпд = 2,1-6,0% [4]). Возможной причиной низкого кпд генерации являются эффективная синглет-триплетная конверсия, а также реакция изомеризации, характерная для стильбена и его замещенных, которая может протекать по триплетному механизму [8].

1. Нурмухаматов Р.Н. Поглощение и люминесценция сложных органических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
2. Roseanne J.S., Repines S.T., Szarka A.Z., Hochstrasser R.M. Femtosecond laser studies of the *cis*-stilbene photoisomerization reaction // J. Chem. Phys. 1993. V. 98(8). P. 6291-6315.
3. Беккер О.Г. Введение в фотохимию органических соединений. Л.: Химия, 1976. 378 с.
4. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Светличная Н.Н., Андриенко О.С. Генерация лазерного излучения *транс*-стильбеном и его метилзамещенными // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 3. С. 286-289.
5. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г.В. Майер, В.Я. Артюхов, О.К. Базыль, Т.Н. Копылова, Н.Р. Риб, И.В. Соколова. Новосибирск: Наука, 1997. 231 с.
6. Артюхов В.Я., Галеева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физ. 1986. № 11. С. 96-100.
7. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. 265 с.
8. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.

O.V. Dolgova, N.Yu. Vasil'eva, I.V. Sokolova. Quantum-chemical method in the study of the nitrogen atom effect on spectral-luminescent properties of trans-stilbene.

Absorption spectra of *trans*-stilbene and its substituted form: *4-methyl-3'-azastilbene* were calculated by an INDO/S quantum chemical method. The schemes of energy levels are obtained and the rate constants of different photophysical processes in both molecules were studied. The influence of nitrogen atom on spectral properties of the *trans*-stilbene molecule were studied.