МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ДИСПЕРСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АНТРАЦЕНА ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Баранов В.И., Соловьев А.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

Исследована возможность расчета структуры дисперсных спектров флуоресценции параметрическим методом теории вибронных спектров сложных молекул и анализа колебательной структуры на его основе. Теоретические спектры антрацена количественно согласуются с экспериментальными, что свидетельствует об эффективности метода при моделировании таких спектров. Параметризация молекулярных моделей, полученная при расчете вибронных спектров, в полной мере применима и для расчета спектров дисперсной флуоресценции. Проведена полная интерпретация спектров.

Введение

Новым и бурно развивающимся направлением экспериментальной спектроскопии является метод спектров дисперсной флуоресценции [1-10]. В этих спектрах проявляются переходы между иными энергетическими состояниями молекулы, чем в вибронных спектрах, поэтому они содержат дополнительную информацию о структурно-динамических свойствах молекул. Для спектров дисперсной флуоресценции характерна более сложная структура, поэтому их интерпретация невозможна (или крайне затруднена) без применения теоретических методов, базирующихся на прямых расчетах спектров для молекулярных моделей. Даная работа посвящена изучению возможности применения параметрического метода для расчета и анализа спектров такого типа, а также предсказательной способности метода для нового класса спектров.

Параметрический метод [11-15] успешно применяется для моделирования спектров обычной флуоресценции и поглощения. Получаемые теоретические электронно-колебательные спектры хорошо количественно согласуются с экспериментальными (см., например, [16–22]). В основе метода лежит фундаментальная в химии идея о фрагментарности молекул и новая система параметров молекулярных фрагментов $\partial H_e / \partial q_i$ и $\partial^2 H_e / \partial q_i \partial q_j$ – первых и вторых производных по естественным координатам от матрицы $H_e = H + SV$, где H – кулоновские и резонансные интегралы, S – матрица перекрывания базисных атомных орбиталей, V – потенциальная энергия взаимодействия ядер [11]. Система параметров обладает всеми необходимыми свойствами, в частности, локальностью и переносимостью в ряду молекул и, как следствие, обеспечивает возможность построения молекулярных моделей из соответствующих фрагментов малого размера (например, типа ^{H}>C=) [11,12]. Разработана параметризация молекулярных фрагментов, позволяющая проводить предсказательные расчеты спектров поглощения и флуоресценции для гомологических рядов молекул, таких, как полициклические молекулы [13,22,24], азины [14], полиены [12,20,21], дифенилполиены [12,16] и др., при этом количественно воспроизводятся тонкие спектральные изменения как в ряду молекул, так и при введении различных заместителей (например, дейтеро-, метил- и фенилзамещенные [18,19,21,22]).

Удобным объектом для изучения возможности моделирования спектров дисперсной флуоресценции является молекула антрацена, поскольку для нее, есть весьма полные данные по дисперсным спектрам [1], и получена надежная модель молекулы, на основе которой было достигнуто количественное воспроизведение (и предсказание) вибронных спектров ряда аценов [22]. Параметризация метода содержит всего 4 параметра, одинаковых по

величине для всех фрагментов $^{H}>C=$ молекулы, а именно, $\partial H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}} = 0.07$ ат. ед.; $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ссс}}} = 0.008$ ат. ед.; $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ссн}}} = -0.002$ ат. ед. и $\partial^2 H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}2} = 0.3$ ат. ед.

Расчет и анализ спектров

Расчет структуры спектров дисперсной флуоресценции и проведенный на его основе анализ показал, что среди наблюдаемых спектров антрацена по типичным свойствам колебательной структуры и степени ее сложности можно выделить два характерных типа.

Спектры первого типа имеют колебательную структуру, повторяющую, начиная с полосы I_v^v, по частотному составу и распределению интенсивности спектр обычной флуоресценции. Эти спектры возникают при возбуждении вибронных состояний, переход в которые из основного или маловероятен (слабые по интенсивности полосы спектра поглощения), или запрещен по симметрии.

Структура спектров второго типа более сложная и содержит несколько групп спектральных полос, наложенных друг на друга и начинающихся от сравнимых по интенсивности обертонов возбуждаемого колебания. Причем состав каждой группы повторяет, как и в спектрах первого типа, и по частотному составу и по распределению интенсивности спектр обычной флуоресценции. Такие спектры возбуждаются из вибронных состояний, переход в которые разрешен и имеет большую интенсивность.

Особое место занимают спектры дисперсной флуоресценции, возникающие при резонансном возбуждении чисто электронного состояния. Поэтому именно с них следует начать обсуждение результатов теоретического моделирования спектров дисперсной флуоресценции.

Спектр дисперсной флуоресценции из чисто электронного возбужденного состояния. Прежде всего, отметим факт, что экспериментальные спектры обычной флуоресценции антрацена в гексановой матрице при гелиевой температуре (рис. 1а) и дисперсной флуоресценции из чисто электронного возбужденного состояния антрацена в сверхзвуковой струе (рис. 1б) практически идентичны. Незначительное отличие заключается только в присутствии полос 0_{0II}^0 и 12_{1II}^0 в спектре обычной флуоресценции, относящиеся ко второму излучающему центру [23] и отсутствующие в спектре дисперсной флуоресценции. Состав спектра флуоресценции антрацена характеризуется полосами 12_1^0, 6_1^0, 7_1^0, 8_1^0, 4_1^0 и $\bar{3}_1^0$, отвечающие колебаниям с частотами 390, 1408, 1263, 1165, 1566 и 1643 см$^{-1}$ соответственно (обозначения колебаний см. в работе [22]). Из рисунка 1 видно, что колебательная структура количественно и по частоте и по интенсивности полос воспроизводится в расчете. Отсутствует только полоса $\bar{3}_1^0$, соответствующая неполносимметричному колебанию и поэтому в теоретическом спектре, полученном в приближении Франка-Кондона, не проявляющаяся [22]. Кажущимся отличием теоретического спектра дисперсной флуоресценции от экспериментального является наличие двух слабых полос, расположенных симметрично вокруг полосы 4_1^0. Эти полосы соответствуют вторым гармоникам колебаний 7 и 8. В экспериментальном спектре они также присутствуют но скрываются более интенсивными полосами 4_1^0 и $\bar{3}_1^0$.

По динамике процесса перехода молекулы в невозбужденное состояние механизм дисперсной флуоресценции из чисто электронного возбужденного состояния ничем не отличается от обычной флуоресценции при низкой температуре. Поэтому эти спектры весьма близки, хорошо количественно моделируются параметрическим методом.

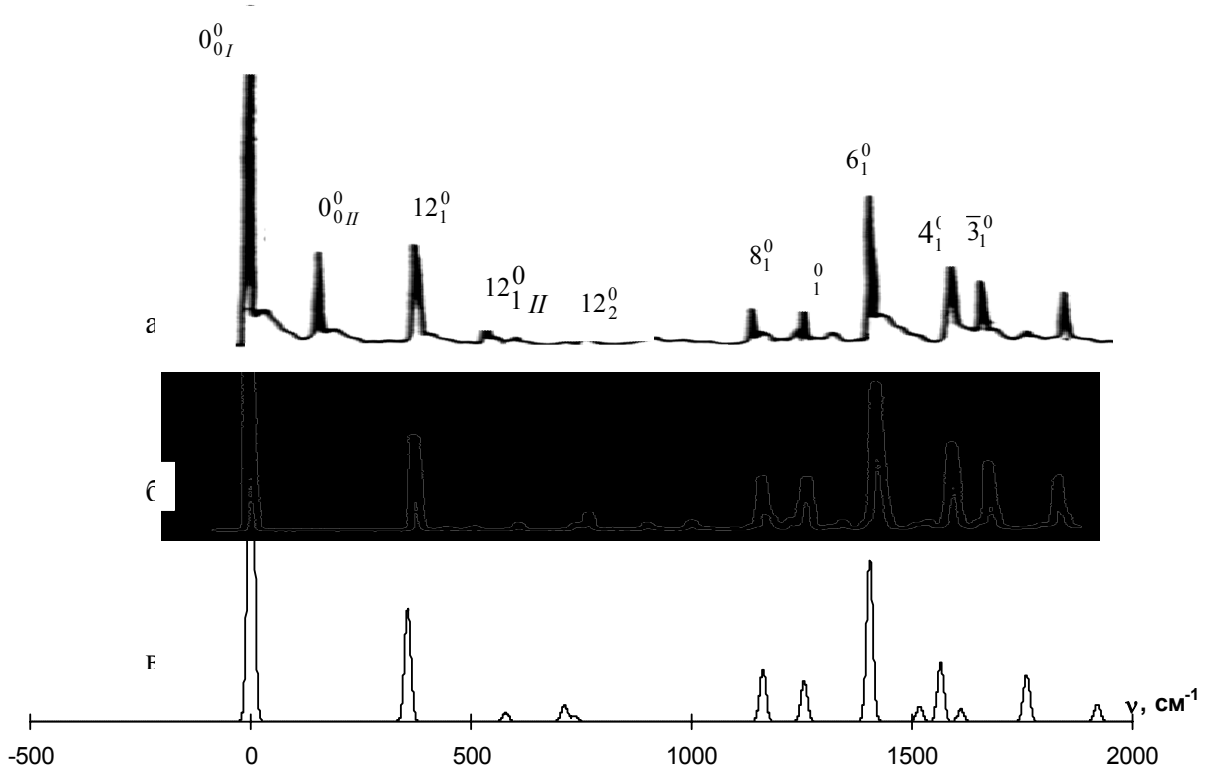

Рис. 1. Спектры обычной (эксперимент, T=4.2 K, раствор в гексане) [23] (а) и дисперсной флуоресценции антрацена при возбуждении чисто электронного состояния – эксперимент (б) [1] и расчет (в).

Спектры дисперсной флуоресценции первого типа. В качестве примера спектров этого типа рассмотрим спектр, отвечающий возбуждению в вибронное состояние S_1+583 см$^{-1}$ приведенный на рис. 2. Прямой расчет параметрическим методом (рис. 2б) полностью воспроизводит частотный состав и распределение интенсивности в экспериментальном спектре (рис. 2а), что позволяет выполнить его строгий анализ. Из рисунка видно, что отличительной чертой спектров этого типа является близость (вплоть до полного совпадения) их колебательной структуры с колебательной структурой спектров дисперсной флуоресценции из чисто электронного возбужденного состояния, соответствующим образом сдвинутого по шкале частот на величину колебательной энергии возбужденного вибронного состояния. Это обусловлено тем, что возбуждаемые колебания для спектров этой группы являются малоактивными или вообще неактивными в данном электронном переходе. Поэтому в спектре проявляются только переходы без изменения колебательного квантового числа и составные, отвечающие комбинациям возбужденного колебания со всеми разрешенными в данном электронном переходе колебаниями, то есть теми, которые формируют и спектр флуоресценции из чисто электронного состояния. Основное отличие этих спектров заключается в ином отнесении полос колебательной структуры, их соответствии другим комбинирующим вибронным уровням (рис. 2).

Переход 11^1_0, образующий начальную полосу этого спектра, на чисто электронный уровень основного состояния слаб, что согласуется с небольшой интенсивностью полосы 11^0_1

в спектре обычной флуоресценции и в спектре дисперсной флуоресценции из чисто электронного состояния ($I_э$=0.02, рис. 1). Наиболее интенсивная полоса соответствует 11^1_1 переходу (аналог полосы 0^0_0 на рис. 1). Структуру спектра создают полосы, соответствующие комбинациям колебания 11 с колебаниями, активными в спектре первого электронного перехода.

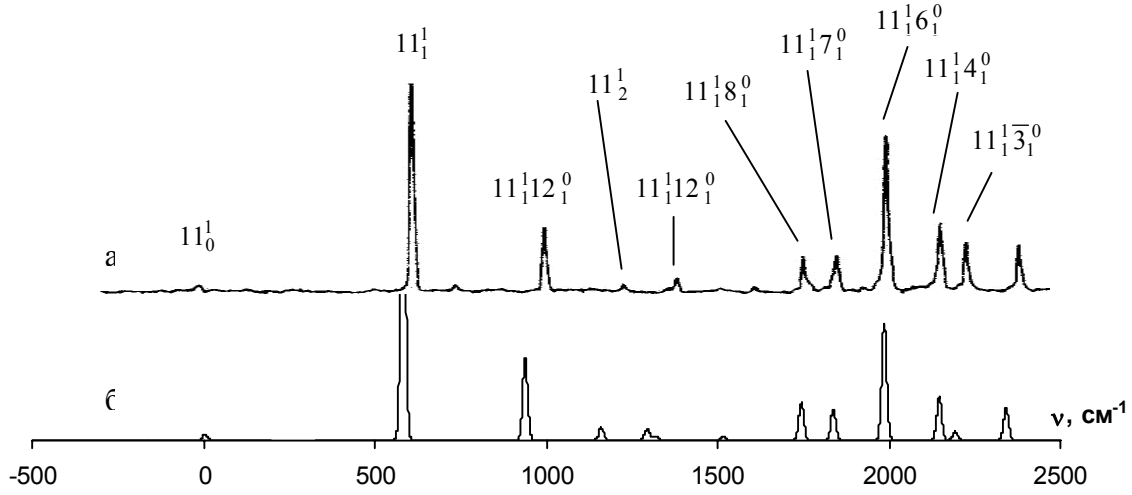

Рис. 2. Экспериментальный (а) [1] и рассчитанный (б) спектры дисперсной флуоресценции при возбуждении состояния S_1+583 см$^{-1}$.

Их интерпретация приведена на рис. 2. Характерно, что в расчете воспроизводятся с хорошей точностью не только сильные и средние по интенсивности полосы, но и слабые, например, 11^1_2, $11^1_1 10^0_1$ и $11^1_1 12^0_2$, хотя их интенсивность составляет менее 5%.

Спектры дисперсной флуоресценции второго типа. Экспериментальные дисперсные спектры второго типа имеют существенно более сложную колебательную структуру. Так, например, при возбуждении состояния S_1+385 см$^{-1}$ образуется дисперсный спектр, приведенный на рис. 3а. Рассчитанный спектр показан на рис. 3б. Колебание 12 ($\nu_э$=385 см$^{-1}$) в спектре обычной флуоресценции образует одну из наиболее интенсивных полос ($I_э$=0.45, рис. 1). В спектре дисперсной флуоресценции возбуждаемая частота 12 создает прогрессию, в которой насчитывается не менее четырех членов (12^1_0, 12^1_1, 12^1_2, 12^1_3), каждый из которых имеет большую относительную интенсивность (другие члены прогрессии замаскированы наложением полос более высоких частот) и комбинирует с колебаниями, активными в спектре флуоресценции, образуя интенсивные полосы. Для наглядности интерпретации эти группы полос, отвечающие составным колебаниям, приведены на рис. 3в-е в виде отдельных спектральных кривых. Там же приведена интерпретация колебательной структуры спектра. Видно, что все группы имеют структуру, подобную структуре спектра обычной флуоресценции, и наблюдаемый спектр является результатом наложения этих спектров. Относительные интенсивности вибронных полос пропорциональны интенсивности начальной полосы n_i^v данной группы. Это очень хорошо воспроизводится в расчете (см. рис. 3).

Частоты фундаментальных колебаний 8 ($\nu_э$=1165 см$^{-1}$) и 4 ($\nu_э$=1566 см$^{-1}$) кратны частоте колебания 12 (1165/390=2.99; 1566/390=4.02). В результате этого полосы, соответствующие обертонам колебания 12 с квантовыми числами, большими 4, накладываются на полосы колебаний 8 и 4, принадлежащих разным группам. Из-за небольшого различия

теоретических и экспериментальных частот колебаний, в рассчитанном спектре они наблюдаются раздельно, что создает кажущееся отличие вычисленной колебательной структуры спектра от экспериментальной (например, в области 1500 и 2000 см$^{-1}$ в расчете три слабые близко расположенные полосы, а в наблюдаемом спектре только две).

Таким образом, в дисперсных спектрах флуоресценции данного типа возбуждаемое колебательное состояние активно в данном электронном переходе, соответствующая этому переходу полоса имеет большую интенсивность и образует развитую прогрессию типа n_0^v, n_1^v, n_2^v и т.д., где n и v — номер и квантовое число возбужденного колебательного состояния n^v. Каждая компонента n_i^v этой прогрессии комбинирует с другими активными колебаниями образуя группы полос, в которых частотный состав и распределение интенсивности подобно наблюдаемым в спектре флуоресценции из чисто электронного возбужденного состояния. Полосы n_i^v (i=0,1,2,…), соответствующие переходу между разными квантовыми состояниями возбужденного колебания, играют ту же роль, что и полоса 0_0^0 в спектре обычной флуоресценции.

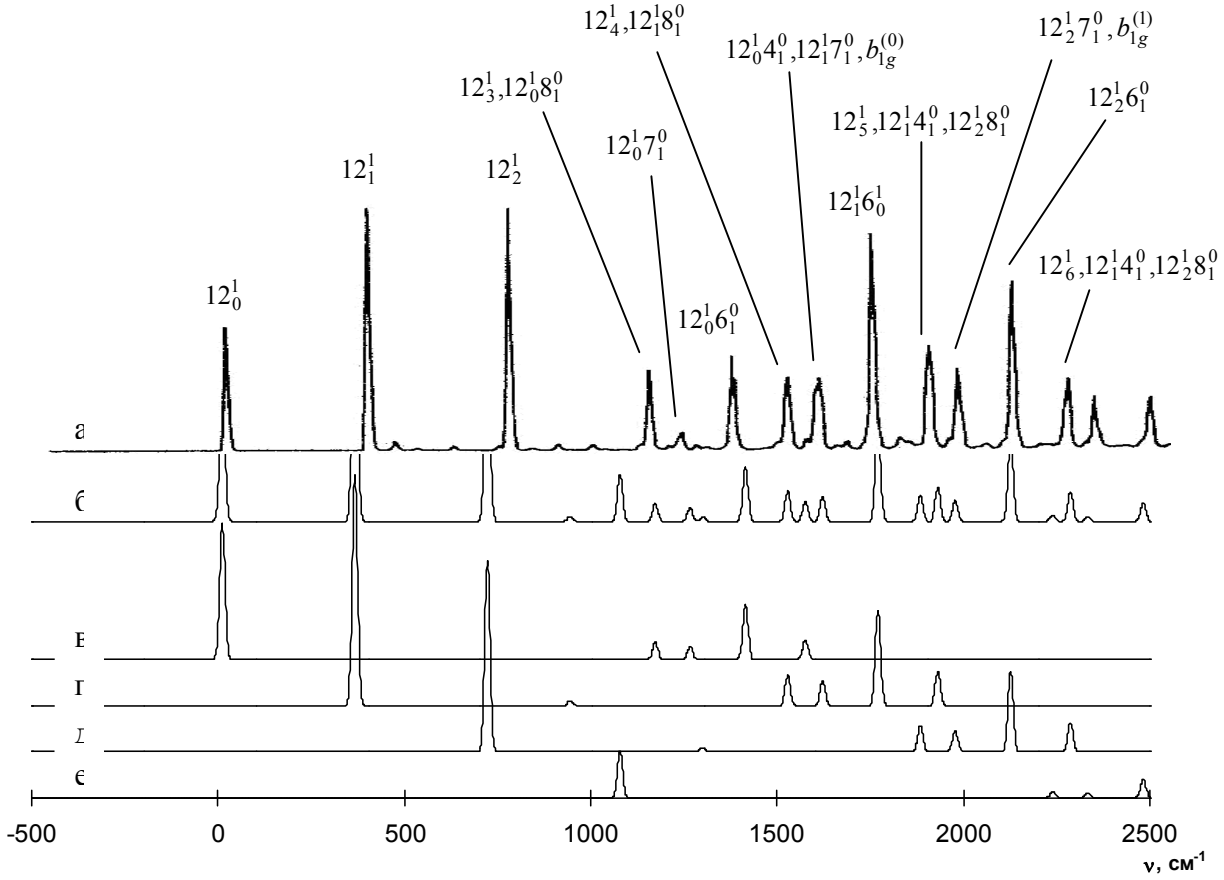

Рис. 3. Спектры дисперсной флуоресценции при возбуждении состояния S_1+385 см$^{-1}$: экспериментальный (а) [1], рассчитанный (б) и группы полос, связанные с обертонами 12_0^1 (в), 12_1^1 (г), 12_2^1 (д) и 12_4^1 (е).

Заключение

Вычисленные спектры количественно согласуются с экспериментальными, что свидетельствует о применимости параметрического метода и соответствующих молекулярных моделей для расчета дисперсных спектров, существенно более сложных и многообразных по сравнению с обычными. Важно, что в них проявляются полосы и

колебания, неактивные в обычных спектрах. Прямой расчет позволяет провести полную и детальную интерпретацию экспериментальных спектров.

Выполненный расчет спектров дисперсной флуоресценции носит полностью предсказательный характер, так как параметризация метода получена с использованием экспериментальных спектральных данных иного типа.

Литература

1. Lambert W.R., Felker P.M., Syage J.A., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 5. P. 2195–2208.
2. 2. Felker P.M., Zewail A.H. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 108. № 4. P. 303–309.
3. 3. Syage J.A., Felker P.M., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 11. P. 4685–4705.
4. 4. Heikal A.A., Baskin J.S., Banares L., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. A. 1997. V. 101. № 4. P. 572–590.
5. 5. Siewert S.S., Spangler L.H. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 23. P. 9316–9324.
6. 6. Chiang W. –Y., Laane J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 99. № 31. P. 11823–11829.
7. 7. Hollas J.M., Ridley T. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 89. P. 232–253.
8. 8. Hollas J.M., Musa H., Ridley T. Tturner P.H., Weisenberger // J. Mol. Spectr. 1982. V. 94. P. 437–455
9. 9. Gordon R.D., Hollas J.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 3380–3389.
10. 10. Schwartz S.A., Topp M.R. // Chem. Phys. 1984. V. 86. P. 245-255
11. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер В.О. // Журн. структур. химии. 1996. Т.37. № 3. С.419-431.
12. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 177-198.
13. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 199-208.
14. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 209-216.
15. Баранов В.И., Дженжер В.О., Зеленцов Д.Ю. // Журн. структур. химии. 1996. Т.37. № 6. С. 1031-1039.
16. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер И.О., Зеленцов Д.Ю. // Ibid. С. 1040-1049.
17. Баранов В.И // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 2. С. 216-223.
18. Баранов В.И. // Журн. прикл. спектр. 2000. Т. 67. № 2. С. 148-153.
19. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 369-378.
20. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 2. С. 221-228.
21. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 5. С. 751-758.
22. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 3. С. 372-379.
23. Болотникова Т.Н., Жуков, В.А., Уткина Л.В., Шапошников В.И. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 5. С. 823-829.
24. Баранов В.И., Соловьев А.Н. // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 242-250.