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

Баранов В.И.
Соловьев А.Н.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Широкое распространение в спектроскопии получил метод спектров дисперсной флуоресценции (ДФ) [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 них типична более сложная по сравнению по сравнению с обычной флуоресценцией колебательная структура и их полная и точная 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.

Для интерпретации обычных вибронных спектров применяется развитый параметрический метод [11-15]. Получаемые этим методом теоретические спектры хорошо количественно согласуются с экспериментальными (см., например, [16–22]). 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 ДФ 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 [24]. Параметризация содержит всего 4 параметра, одинаковых по величине для всех фрагментов H>C= молекулы: $\partial H_{rs}^{\pi} / \partial q_i^{\text{св}} = 0.07$ 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 структуры спектров ДФ и проведенный на его основе анализ показал, что среди наблюдаемых спектров ДФ 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. 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.

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

Прямой расчет параметрическим методом полностью воспроизводит частотный состав и распределение интенсивности в экспериментальных спектрах ДФ всех типов, что позволило выполнить их строгий анализ. На рисунке в качестве иллюстрации приведен анализ спектра ДФ антрацена возникающего при возбуждении состояния S_1+583 см$^{-1}$ (первого типа) (обозначения колебаний см. в работе [22]).

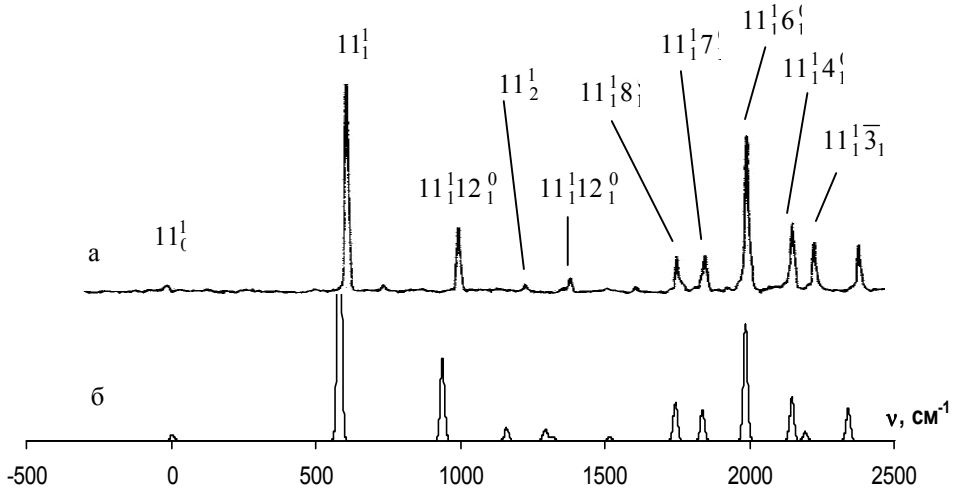

Рис.1. Экспериментальный (а) [1] и рассчитанный (б) спектры дисперсной флуоресценции при возбуждении состояния S_1+583 см$^{-1}$.

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 ДФ 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. *Felker P.M., Zewail A.H.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 108. № 4. P. 303–309.
3. *Syage J.A., Felker P.M., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 11. P. 4685–4705.
4. *Heikal A.A., Baskin J.S., Banares L., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. A. 1997. V. 101. № 4. P. 572–590.
5. *Siewert S.S., Spangler L.H.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 23. P. 9316–9324.
6. *Chiang W. –Y., Laane J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 99. № 31. P. 11823–11829.
7. *Hollas J.M., Ridley T.* // J. Mol. Spectr. 1981. V. 89. P. 232–253.
8. *Hollas J.M., Musa H., Ridley T. Tturner P.H., Weisenberger* // J. Mol. Spectr. 1982. V. 94. P. 437–455
9. *Gordon R.D., Hollas J.M.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 5. P. 3380–3389.
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.