МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ ДИНАФТИЛЭТИЛЕНА ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

[1]Баранов В.И., [2]Соловьев А.Н.

[1]Институт геохимии и аналитической химии РАН, г.Москва

[2]Смоленская сельскохозяйственная академия, г.Смоленск

Во втором приближении параметрического метода теории вибронных спектров проведен расчет колебательной структуры спектра флуоресценции и структуры молекулы динафтилэтилена в возбужденном состоянии. Получено хорошее согласие вычисленных спектров с экспериментальными. Показана переносимость параметров второго приближения для сложных молекул, содержащих участки линейной и циклической структуры. Определена роль угловых параметров метода при количественном прогнозировании колебательной структуры спектра и изменений геометрии молекулы при возбуждении.

Применяемый в данной работе параметрический метод [1] является наиболее перспективным для вычисления структуры вибронных спектров и моделирования возбужденных состояний молекул. В его основе лежит широко распространенное в химии представление о фрагментарности сложных молекул и идея описания потенциальной поверхности молекулы в возбужденном состоянии при помощи двух систем параметров $\partial H_e/\partial q_i$ и $\partial^2 H_e/\partial q_i \partial q_j$, где q_i – естественные координаты (длины связей, валентные углы и т.д.), $H_e = H + SV$, H – кулоновские и резонансные интегралы, S – матрица базисных атомных орбиталей, V – потенциальная энергия взаимодействия ядер. Первые производные определяют изменение при возбуждении в n-ое электронное состояние геометрических характеристик молекулы ($\Delta q_i^{(n)}$), а вторые – силовых постоянных ($\Delta u_{kl}^{(n)}$):

$\Delta q_i^{(n)} = -L_q \Lambda^{-1} L_q^T Sp(\Delta P^{(n)}\, \partial H_e/\partial q_i)$,

$\Delta u_{kl}^{(n)} = Sp(\Delta P^{(n)}\, \partial^2 H_e/\partial q_k \partial q_l)$,

где $\Delta P(n)$ – изменение матрицы плотности, Lq и Λ – матрицы форм и частот колебаний в основном состоянии. Параметры обладают рядом важных свойств, которые позволяют учитывать для молекулярных фрагментов лишь небольшое их число. В частности, для сопряженных π-электронных систем при учете только двух параметров (первой и второй производной по длинам связей; первое приближение метода) распределение интенсивности в вычисленном спектре количественно коррелирует с экспериментом [1-6]. Однако форма любых колебаний в различной степени содержит и угловые деформации, поэтому пренебрежение соответствующими параметрами модели может приводить к заметным искажениям вычисленного спектра. Для уменьшения этих искажений и повышения предсказательной способности метода предлагается учитывать один дополнительный угловой параметр ($\partial H_e/\partial q_i^{\text{уг}}$) [7-13] (второе приближение метода).

Были получены [11,13] величины параметров второго приближения для молекул полиенов и аценов: $\partial H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}} = 0.065$ а.е., $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ccc}}} = 0.008$ а.е., $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ccн}}} = -0.003$ а.е., $\partial^2 H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}2} = 0.3$ а.е. для аценов и $\partial H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}} = 0.045$ а.е., $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ccc}}} = -0.005$ а.е., $\partial H_{rr}^{\pi}/\partial q_i^{\text{уг}_{\text{ccн}}} = -0.002$ а.е., $\partial^2 H_{rs}^{\pi}/\partial q_i^{\text{св}\,2} = 0.1$ а.е. для полиенов. Они дали хорошее согласие вычисленных спектров с экспериментом [11-13], что свидетельствует о высокой прогностической способности метода и хорошей переносимости параметров внутри классов полиенов и аценов: погрешность по частотам и относительным интенсивностям наиболее характерных линий составила $\Delta\nu \le 20-30\text{см}^{-1}$, $\Delta I \le 10-15\%$.

Представляют интерес прогностические возможности метода для более сложных молекулярных структур, содержащих фрагменты разного типа. Особый интерес вызывает возможная специфика параметризации «пограничных зон» молекул в области соединения разнородных участков.

По своему строению молекула динафтилэтилена (ДНЭ; рис. 1) близка к молекуле стильбена (СБ): в ней вместо бензольных содержатся нафталиновые фрагменты. Близость строения этих двух молекул отражается в подобии структуры их вибронных спектров [14,15]. В спектрах обеих молекул наиболее интенсивными являются полосы, принадлежащие чисто электронному переходу, колебанию сжатия-растяжения двойной связи этилена (~1600 см-1) и плоскому низкочастотному колебанию «качания» арильных фрагментов относительно этиленового мостика (~200 см-1). Третьей характерной полосой является полоса (~1100 см-1), относящаяся к колебанию С–С связей этилена, сопровождаемому интенсивными угловыми колебаниями ССН.

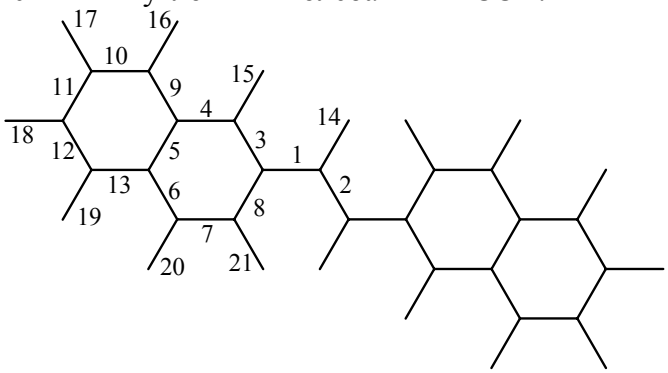

Рис.1. Молекула динафтилэтилена с нумерацией связей

В структурах спектров есть и отличия, отражающие различия в строении молекул. В спектре СБ [14] заметна полоса (~1000 см-1), относящаяся к «дыхательному» колебанию бензольных колец. В спектре ДНЭ [15] такой полосы нет, зато интенсивна слабая в спектре СБ полоса 1376 см-1, представляющая собой колебание растяжения С–С связей, и полоса 500 см-1 деформационного колебания нафталиновых колец.

На первом этапе моделирования была испытана модель (модель 1), в которой на этиленовом и нафталиновом участках молекулы использованы параметры, полученные для незамещенных полиенов и аценов, без всякой корректировки их величин. Для угловых координат 1-3 и 1-8 (рис. 1), соответствующих внешним ССС углам нафтильных фрагментов, параметры равны таковым для внутренних ССС углов аценов (0.008 а.е.). В вычисленном спектре модели 1 (рис. 2а) присутствуют характерные для экспериментального спектра ДНЭ интенсивные полосы 0-0 перехода, основного колебания растяжения двойной связи (1608 см-1) и обе характерные нафталиновые полосы – деформационного колебания 500 см-1 и колебания растяжения С–С связей 1376 см-1.

Главными недостатками спектра модели 1 является полное отсутствие полосы низкочастотного колебания (~200 см-1) и полосы растяжения С–С связей (~1100 см-1). Отсутствие полосы низкочастотного колебания обусловлено тем, что в модели 1 не учтена несимметричность динамики структурного элемента $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\rangle C-$ [16], составляющего пограничные зоны между этиленовой и циклическими частями молекулы. Ее легко учесть, если внешним ССС углам фрагмента 1-3 и 1-8 назначить одинаковые по величине и противоположные по знаку значения параметров: $\partial H_{rr}^{\pi} / \partial q_i^{\text{уг}_{\text{ССС}}} = -0.008$ и $+0.008$ а.е. соответственно.

Отвечающий такой модели (модель 2) теоретический спектр флуоресценции ДНЭ приведен на рис. 2б. В низкочастотной области спектра появилась полоса, интенсивность и положение которой соответствует наблюдаемой в эксперименте интенсивной полосе

плоского качания циклических фрагментов относительно этиленовых С-С связей. В новом спектре присутствуют с близкими к эксперименту интенсивностями все характерные для спектра флуоресценции ДНЭ полосы, за исключением полосы 1162 см-1.

В форме соответствующего этой полосе колебания с большой интенсивностью участвуют колебания углов ССН, поэтому она очень чувствительна к величине соответствующего параметра. Увеличение численных значений параметров углов ССН до 0.007 а.е. в этиленовой части молекулы и 0.003 а.е. в нафталиновых (модель3) приводит к появлению в спектре полосы, которая по положению и интенсивности согласуется с наблюдаемой полосой 1162 см-1. Полученный для такой модели спектр хорошо количественно согласуется с наблюдаемым: в нем присутствуют все характерные полосы спектра с интенсивностями, близкими к экспериментальным.

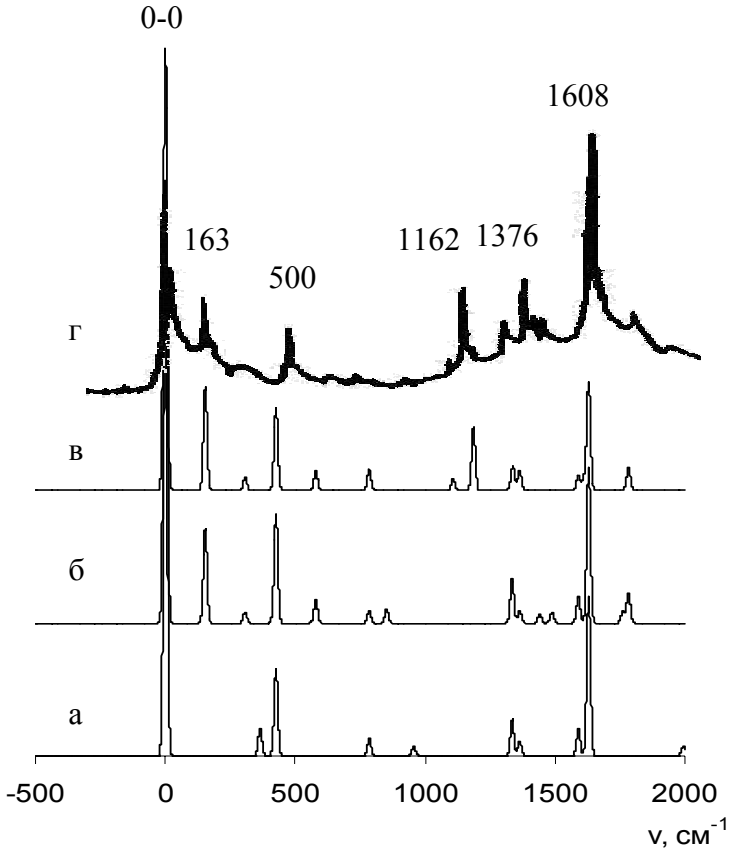

Рис. 2. Спектры флуоресценции ДНЭ, рассчитанные для молекулярных моделей 1 (а), 2 (б), 3 (в) и экспериментальный [15] (г).

Согласие теоретического спектра с экспериментальным показывает, что из трех моделей модель 3 наиболее корректна и адекватно отражает реальную структуру молекулы в возбужденном состоянии. Следует отметить, что та же система параметров метода оказалась наилучшей для вычисления спектров и структуры молекул дифенилполиенов [16]. Широкий круг молекул, успешно описываемый параметрами модели 3, подтверждает ее корректность и показывает высокую степень переносимости ее параметров в ряду арилполиенов.

Величины изменений геометрии молекулы при возбуждении оказываются высоко чувствительными к значениям параметров метода второго приближения теории: сравнительно небольшое изменение численных значений параметров, которое происходит при переходе от одной модели к другой, может приводить к значительному изменению вычисленных величин отдельных длин связей и валентных углов в возбужденном состоянии.

Это также подтверждает необходимость учета угловых параметров при моделировании структуры молекул для адекватного вычисления геометрии возбужденных состояний.

Изменения длин связей (× ⁻ Å) и валентных углов (× ⁻ , рад) динафтилэтилена при возбуждении

связи СС *		углы ССС		углы ССН	
*n**	Δl_n	*n**	$\Delta\alpha_n$	*n**	$\Delta\alpha_n$
2	32	1-2	2	2-14	5
1	-32	1-3	12	1-14	-7
3	38	1-8	-10	4-15	-24
8	10	3-4	4	3-15	20
7	-1	3-8	-2	8-21	13
6	14	7-8	-7	7-21	-6
13	-15	6-7	1	7-20	-11
12	15	5-6	6	6-20	10
11	-4	4-5	-2	13-19	-15
10	5	5-13	-3	12-19	5
9	9	12-13	10	12-18	4
4	-14	11-12	3	11-18	-8
5	14	10-11	-4	11-17	2
		9-10	-4	10-17	2
		5-9	-2	10-16	-2
		4-9	4	9-16	7
		6-13	-3		

* Нумерацию связей см. на рис. 1.

Изменение геометрии динафтилэтилена при переходе в возбужденное состояние в целом такие же, как и типичные для дифенилполиенов [16]. Изменения длин связей имеют наибольшую величину в центре молекулы, то есть принадлежат главным образом этиленовому фрагменту; только изменение связи 3 нафталиновых фрагментов имеет аналогичное по величине значение. Изменения других связей меньше, как минимум, в два раза и они уменьшаются по модулю от центра к краям молекулы. Изменение длин связей в ДНЭ подобно по форме изменению длин связей в СБ, но в ДНЭ они несколько меньше по численному значению. В СБ изменение длин связей бензольных фрагментов приблизительно симметричны относительно оси, проходящей через связи СС, соединяющие их с этиленом, а в ДНЭ, ввиду несимметричности присоединения нафталинов к этилену, такая симметрия отсутствует.

Деформационные изменения геометрии в этиленовой части молекулы пренебрежимо малы, а в нафталиновых частях имеют приблизительно тот же уровень, что и в СБ. Изменения углов качания в два раза меньше, чем в СБ, и имеют противоположные по сравнению с СБ знаки. Это означает, что нафталиновые фрагменты молекулы при возбуждении откланяются в противоположном направлении, чем в СБ.

Изменения величин углов ССН в ДНЭ также значительно меньше по величине, чем у СБ. В этиленовой части СБ они изменяются, в среднем, на 0.07 рад, а в ДНЭ на порядок меньше (0.006 рад). В бензольных фрагментах СБ углы ССН изменяются в среднем на 0.021 рад, а в нафталиновых фрагментах ДНЭ на 0.009 рад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что система параметров второго приближения, полученная для незамещенных полиенов и аценов, хорошо переносится на сложные молекулы, содержащие участки с линейной и циклической структурой, в частности ДНЭ. Следует особенно отметить, что проведенный расчет структуры спектров носит исключительно прогностический характер, поскольку используемые параметры модели были получены на основе расчетов других молекул и в данном расчете не корректировались.

Деформационные колебания, обычно определяющие интенсивности слабых полос, могут оказывать существенное влияние на интенсивные характеристичные полосы спектра. Например, в рассчитанном спектре ДНЭ полосы 163 и 1162 см-1 возникают и принимают близкие к эксперименту интенсивности только при правильном выборе соответствующих угловых параметров. Небольшие изменения угловых параметров могут сильно влиять на величины вычисленных изменений геометрии молекулы при возбуждении. Это свидетельствует о необходимости учета этих параметров для формирования адекватной модели молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 04-03-32086а) и Президента Российской Федерации (№ НШ-5203.2006.3).

Литература

1. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер В.О.* // Журн. структур. химии. 1996. Т.37. № 3. С.419.
2. *Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 177.
3. *Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 199.
4. *Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent'sov D.Yu.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. №2/3. P. 209.
5. *Баранов В.И., Дженжер В.О., Зеленцов Д.Ю.* // Журн. структур. химии. 1996. Т.37. № 6. С. 1031.
6. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Дженжер И.О., Зеленцов Д.Ю.* // Там же. С. 1039.
7. *Баранов В.И* // Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 2. С. 216.
8. *Баранов В.И.* // Журн. прикл. спектр. 2000. Т. 67. № 2. С. 148.
9. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 242.
10. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 2. С. 369.
11. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 2. С. 221.
12. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 93. № 5. С. 751.
13. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 3. С. 380.
14. *Tachon M., Davies E., Lamotte M. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 46. P. 11870.
15. *Muszkat K.A., Wismontski-Knittel* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. №1. P.87.
16. *Баранов В.И., Соловьев А.Н.* // Опт. и спектр. 2006. В печати