

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Артюхов В.Я., д.ф.-м.н., профессор *;
 Селиверстова Е.В. **, доктор PhD; Ибраев Н.Х. **, д.ф.-м.н., профессор
 Морозов А.А., магистр физики***, Копбалина К.Б.***, магистр
 *Томский государственный университет
 г. Томск, Российская Федерация;
 **Институт молекулярной нанопотоники;
 Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова;
 ***Карагандинский государственный технический университет
 г. Караганда, Республика Казахстан

Рассчитаны возбужденные электронные состояния и электронные переходы в молекулярных агрегатах полиметиновых красителей. В молекулярном агрегате происходит расщепление разрешенного электронно-возбужденного уровня на уровни S_i^+ и S_i^- с большей и меньшей энергией перехода и меньшим значением силы осциллятора переходов из основного состояния. При этом формирование электронных переходов происходит при участии МО, делокализованных между молекулами димера. Наиболее разрешенным является переход, образованный теми же МО, что и в мономерной молекуле. При образовании молекулярного агрегата наблюдается изменение соотношения фотофизических констант в димере красителя.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, полиметиновый краситель, молекулярные агрегаты

Известно, что органические красители склонны к агрегации, как в растворах, так и в твердых тонких пленках. Свидетельством тому служат работы об образовании упорядоченных агрегатов из мономеров цианиновых красителей в ЛБ пленках, в растворах и др. системах [1]. Поглощение света неактивными молекулярными агрегатами является одним из каналов потери эффективности преобразования энергии солнечной ячейкой. В данном разделе проведено квантово-химическое исследование влияния межмолекулярного взаимодействия молекул красителей на изменение энергии электронно-возбужденных уровней и выяснение возможных каналов дезактивации светового излучения в таких структурах.

В качестве исследуемого соединения были выбраны молекулы красителя К1, структурная формула которого представлена на рисунке 1.

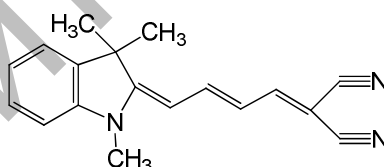


Рисунок 1 – Структурная формула К1

Теоретические расчеты исследуемых молекул проводились полуэмпирическим квантово-химическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией [2-4]. Методом молекулярной механики была рассчитана оптимальная конформация молекул и молекулярных комплексов. Как показали расчеты, наиболее оптимальной является плоская конформация молекул.

Были рассчитаны спектрально-люминесцентные свойства и константы скорости фотофизических процессов индивидуальных молекул К1. Рассчитанные значения энергии НОМО/LUMO орбиталей равны $-0,986$ и $-1,014$ эВ, соответственно. Дипольный момент молекулы в основном состоянии равен $16,2$ Д и направлен вдоль длинной оси молекулы. Рассчитанные спектральные параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета спектральных характеристик К1

Состояние	E , см ⁻¹	λ , нм	f	k_r , с ⁻¹	P_i	D , Д	$E_{эксп}$, см ⁻¹	$\lambda_{эксп}$, нм
$S_1(\pi\pi^*)$	19684	508	1,4	$3,8 \cdot 10^8$	XZY	16,7	19000	525

$S_2(\pi\pi^*)$	28380	352	0,0009	$5,3 \cdot 10^5$	Z	19,0	–	–
$S_3(\pi\pi^*)$	30414	328	0,002	$1,2 \cdot 10^6$	Z	13,5	–	–

Из представленных данных видно, что наиболее вероятным является переход из основного в первое возбужденное состояние. Дипольный момент перехода при этом направлен преимущественно от бензопирролового фрагмента молекулы к циано–хромофору. При сравнении с измеренным спектром поглощения видно, что рассчитанные значения хорошо коррелируют с экспериментальными данными (рисунок 2).

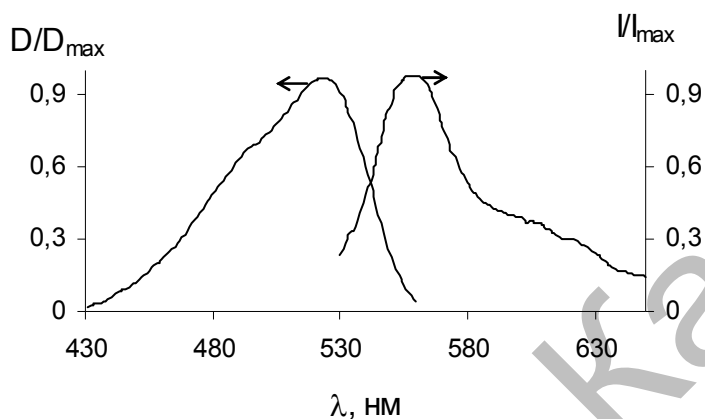


Рисунок 2 – Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) этанольного раствора К7. $C = 10^{-5}$ моль/л

КВ МО молекулы К7 представлено ниже.

$$\begin{aligned} \Psi(S_1) &= 0,943|1 \rightarrow 1' \rangle + 0,135|1 \rightarrow 2' \rangle - 0,225|2 \rightarrow 2' \rangle \\ \Psi(S_2) &= 0,321|1 \rightarrow 5' \rangle - 0,818|1 \rightarrow 6' \rangle + 0,287|2 \rightarrow 6' \rangle - 0,135|2 \rightarrow 7' \rangle \\ \Psi(S_3) &= -0,625|1 \rightarrow 5' \rangle - 0,182|1 \rightarrow 6' \rangle + 0,294|2 \rightarrow 5' \rangle + 0,126|2 \rightarrow 6' \rangle \end{aligned}$$

Схема фотофизических процессов в молекуле К1 при поглощении ею кванта энергии представлена на рисунке 3.

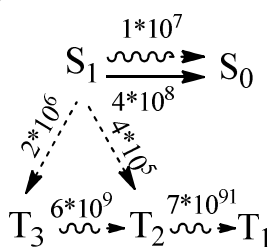


Рисунок 3 – Схема фотофизических процессов в молекуле К1. Константы скоростей выражены в s^{-1}

Из рисунка видно, что скорость интеркомбинационной конверсии К7 из состояния S_1 в состояния T_2 и T_3 на 3 порядка меньше, чем скорость излучательного перехода в основное состояние.

На рисунке 4 показано распределение электронной плотности на МО молекулы красителя.

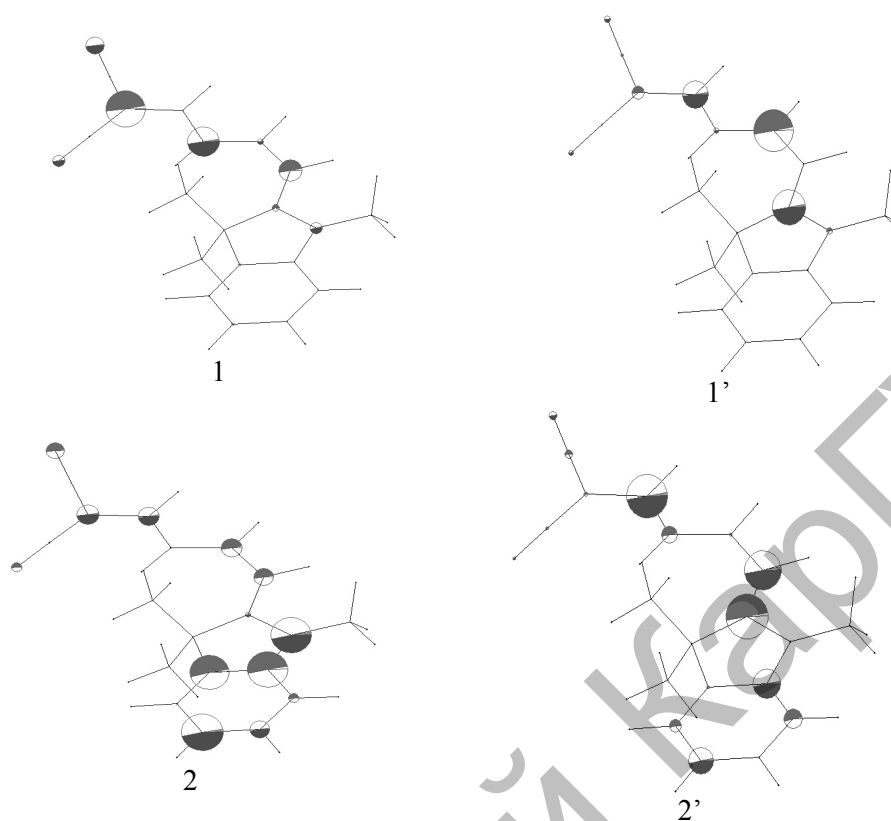


Рисунок 4 – Распределение электронной плотности на МО молекулы K1

Из рисунка видно, что поглощение света сопровождается промотированием электрона с цианогрупп красителя на атомы углерода и азота бензопиррольного хромофора.

Далее было выполнено моделирование молекулярного димера, состоящего из мономерных молекул K1.

В качестве исследуемых агрегатов были выбраны комплексы типа «сэндвич» (рисунок 5а) и комплекс, где молекулы смещены друг относительно друга по короткой и длинным осям молекулы (рисунок 5б). Расстояние между молекулами красителей варьировалось от 3,5 до 5 ангстрем. Выбор дистанции между исследуемыми молекулами подбирался таким образом, чтобы не происходило перекрывания ван-дер-ваальсовых радиусов молекул люминофоров.

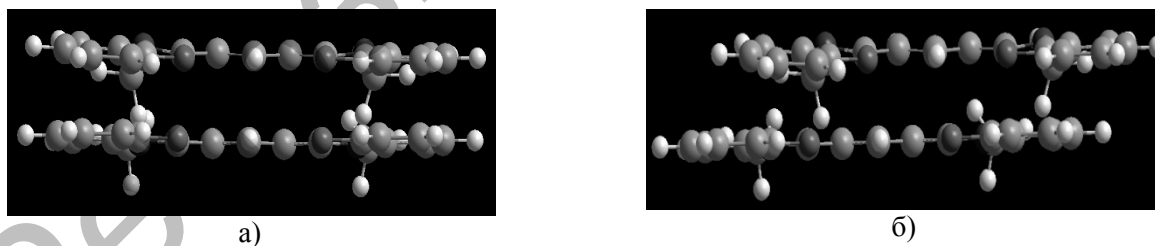


Рисунок 5 – Конформация димеров с параллельным расположением молекул красителя (а) и сдвинутыми молекулами красителя (б) друг относительно друга

Как показали результаты расчета, конформация с параллельным расположением молекул имеет энергию 21,2 ккал/моль, меньшую по сравнению с энергией одиночной молекулы (35 ккал/моль), что указывает на весьма существенный выигрыш энергии для данной конформации. Энергия конформации со сдвинутыми друг относительно друга молекулами равна 31,5 ккал/моль. В данном случае также имеется выигрыш энергии по сравнению с одиночной молекулой. Однако он на 10 ккал/моль меньше, чем для первого димера. Также рассмотрен ряд других конформаций димеров. Однако энергетически они менее выгодны конформации типа «сэндвич» со смещенными друг относительно друга молекулами. Наиболее оптимальным расстоянием между плоскостями хромофоров является расстояние, равное 5 Å, т.к. при этом не происходит перекрывания

электронных оболочек между атомами водорода метильных группировок бензопиррольного фрагмента К1.

Результаты расчета положения МО димера К1 показали, что НОМО орбиталь расположена около $-6,64$ эВ, а LUMO около $-1,62$ эВ. Дипольный момент молекулярного комплекса равен $32,2$ Д.

Расчет спектральных характеристик димера К1 представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета спектральных характеристик К1

Состояние	E , см ⁻¹	λ , нм	f	k_r , с ⁻¹	P_i	D , Д	$E_{экс}$, см ⁻¹	$\lambda_{экс}$, нм
S ₁ ($\pi\pi^*$)	13349	749	0,23	$2,8 \cdot 10^7$	X	25,2	19000	525
S ₂ ($\pi\pi^*$)	20207	495	1,1	$2,3 \cdot 10^8$	XZY	31,7	–	–
S ₃ ($\pi\pi^*$)	22600	442	0,82	$4 \cdot 10^8$	XYZ	32,0	–	–

Из таблицы видно, что наиболее разрешенным является переход S₀–S₂, расположенное практически на тех же длинах волн, что и в спектре мономерной молекулы. Дипольный момент перехода во второе возбужденное состояние совпадает с направлением дипольного момента индивидуальной молекулы. Для рассмотрения вопроса происхождения коротковолнового максимума рассмотрим КВ МО димера, а также локализацию МО (рисунок 6).

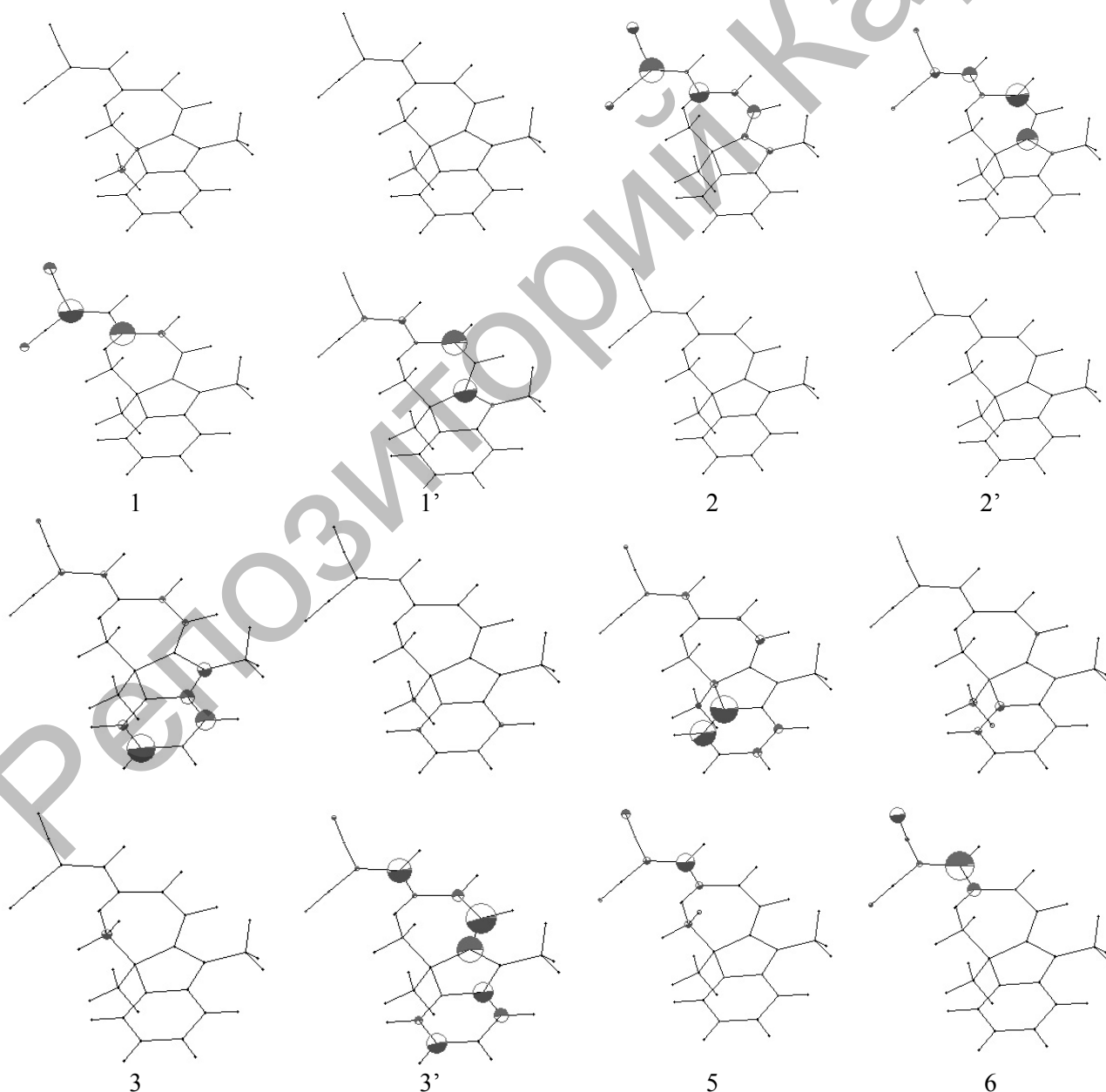


Рисунок 6 – Распределение МО в молекулярном димере К7

$$\Psi(S_1) = 0,917|1 \rightarrow 1' \rangle + 0,131|1 \rightarrow 3' \rangle - 0,266|2 \rightarrow 2' \rangle - 0,121|5 \rightarrow 1' \rangle + 0,154|6 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi(S_2) = 0,2|1 \rightarrow 1' \rangle + 0,823|1 \rightarrow 2' \rangle + 0,451|2 \rightarrow 2' \rangle$$

$$\Psi(S_3) = 0,195|1 \rightarrow 1' \rangle - 0,524|1 \rightarrow 2' \rangle + 0,781|2 \rightarrow 2' \rangle + 0,126|3 \rightarrow 5' \rangle$$

Из результатов видно, что состояние S_2 сформировано теми же МО, что и в мономерной молекуле. Коэффициент вклада МО, при промотировании электронной плотности между молекулами димера достаточно велик. Положительные коэффициенты определяют максимальную силу осциллятора для перехода $S_0 \rightarrow S_2$. В формировании состояний S_2 и принимают участие МО, локализованные на обеих молекулах, входящих в молекулярный агрегат.

Наблюдаемые изменения электронных состояний согласуются с выводами работы, где было показано, что при отсутствии межмолекулярного взаимодействия все электронные состояния димерной системы будут дважды вырожденными. В результате межмолекулярного взаимодействия вырождение снимается и «мономерные» состояния расщепляются и сдвигаются. При этом S_i^- состояния расщепляются на уровни S_i^+ и S_i^- , где плюс обозначает наличие ненулевого значения силы осциллятора для $S_0 \rightarrow S_i$ перехода. Как видно из результатов расчета, сила осциллятора переходов в расщепленные состояния меньше, чем для «мономерного» состояния. При увеличении числа молекул в молекулярном агрегате происходит более заметное расщепление уровней энергии.

Рассмотрим схему фотофизических процессов в молекулярном агрегате (рисунок 7).

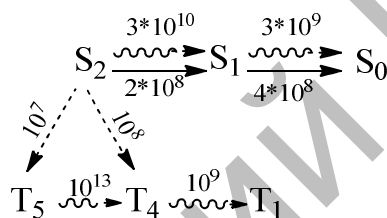


Рисунок 7 – Схема фотофизических процессов в димере K1. Константы скоростей выражены в с^{-1}

Из рисунка видно, что вероятность интеркомбинационной конверсии из состояния S_2 в близлежащие триплетные состояния в димере увеличилась, это, в свою очередь, должно сказаться на величине квантового выхода красителя.

Таким образом, как показали расчеты, в молекулярном агрегате, состоящем из молекул K1 происходит расщепление разрешенного электронно-возбужденного уровня на уровни S_i^+ и S_i^- с большей меньшей энергией перехода и меньшим значением силы осциллятора переходов из основного состояния. При этом формирование электронных переходов происходит при участии МО, делокализованных между молекулами димера. Наиболее разрешенным является переход, образованный теми же МО, что и в мономерной молекуле. При образовании молекулярного агрегата наблюдается изменение соотношения фотофизических констант в димере красителя. Вероятность интеркомбинационной конверсии из состояния S_2 увеличивается, что влияет на величину квантового выхода флуоресценции молекулярного агрегата.

Литература:

- 1 Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994. – 233 с.
- 2 Артюхов В.Я., Галева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физика. – 1986. – № 11. – С. 96.
- 3 Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений – Новосибирск: Наука. – 1997. – 213 с.
- 4 Майер Г.В., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Соколова И.В., Базыль О.К. Исследование динамики фотопроцессов в органических соединениях, создание новых активных сред и лазеров на красителях // Изв. вузов. Физика. – 1992. – № 9. – С. 77–85.