

Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул.

П. В. Комаров¹, В. Г. Плотников¹

¹ Центр Фотохимии РАН, 191421, Москва, ул. Новаторов, д.7А кор. 1

Обсуждается зависимость спектрально-люминесцентных свойств гетероароматических молекул от природы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) их с молекулами растворителя или посторонними молекулами, присутствующими в нем. Рассмотрено влияние диполь–дипольных взаимодействий и образования водородной связи на относительное положение электронных состояний гетероароматических молекул и их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что относительное положение синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ состояний гетероароматических молекул изменяется в зависимости от полярности растворителя даже в отсутствие специфических взаимодействий молекулы люминофора и молекул растворителя. Это приводит к зависимости спектрально-люминесцентных свойств молекул от полярности растворителя. Приведены примеры систем, в которых происходит изменение относительного положения энергий электронных состояний с изменением диэлектрической постоянной растворителя и существенное изменение люминесцентных свойств. Эффект может быть использован для оценки полярных свойств растворителей наряду с обычно используемым эффектом смещения полос поглощения. Показано, что в случае растворителей, способных к образованию водородной связи с молекулами люминофора, вклад специфических и универсальных взаимодействий в величину изменения энергии $n\pi^*$ состояний соизмерим. Описание влияния протонных растворителей на спектрально люминесцентные свойства молекул только с учетом специфических взаимодействий, следовательно, возможно только в случае бимолекулярных комплексов в газовой фазе или в неполярном растворителе.

Intermolecular interactions and spectral-luminescent properties of polyatomic molecules

The dependence of spectral-luminescent properties of heteroaromatic molecules on nature of intermolecular interactions with solvent and other dissolved molecules is discussed. The effect of dipole-dipole interactions and H-bonding on electronic states order (determining spectral-luminescent properties of heteroaromatic molecules) is considered. It is shown that the order of singlet and triplet, $\pi\pi^*$ and $n\pi^*$ states of luminophore molecule alters depending on polarity of solvent, even in absence of specific interactions with solvent molecules. This leads to the dependence of spectral-luminescent properties on solvent polarity. Examples of systems with states order depending on dielectric constant of medium are given. It is shown that a case of protic solvents an impact of H-bonding and dipole-dipole interactions on energy of $n\pi^*$ states is of the same magnitude. Usual description of protic solvents influence on spectral-luminescent properties of molecules only in terms of H-bonding is shown to be reasonable only in the case of bimolecular complexes in a gas phase of non-polar medium.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию влияния межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры многоатомных молекул посвящена обширная литература [1-4]. Основное внимание при этом уделяется исследованию и интерпретации зависимости положения спектров поглощения и люминесценции от природы растворителя. Мы здесь обсудим влияние межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства молекул в широком смысле, включая изменение квантовых выходов излучения. При этом мы будем иметь в виду гетероароматические молекулы, как имеющие наиболее разнообразные свойства.

При всем многообразии эффектов влияния межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя (окружения) и молекул люминофора на спектрально-люминесцентные свойства последнего, их можно подразделить на два типа: эффекты, которые не зависят от электронной структуры молекул растворителя, и эффекты, зависящие от нее. К первым относится явление колебательной релаксации, обусловленное межмолекулярным взаимодействием люминесцирующей молекулы и молекул растворителя. Имеется, однако, большое число примеров систем, люминесцентные свойства которых зависят от электронной структуры молекул растворителя и от электронной структуры посторонних молекул, присутствующих в системе. Рассмотрение этого случая и является предметом данной статьи.

Люминесцентные свойства молекулярных систем в значительной степени определяются относительным положением электронно-возбужденных состояний различной орбитальной природы и мультиплетности [2, 5-7], а относительное положение состояний зависит от структуры молекулы и может изменяться под влиянием межмолекулярных взаимодействий со средой.

Межмолекулярные взаимодействия молекулы люминофора с растворителем по спектроскопической классификации подразделяют на универсальные (диполь-дипольные), которые обусловлены только кулоновским взаимодействием, и специфические, вклад в которые вносят также взаимодействия, связанные с обменом электронами [1, 3, 8]. Наиболее известным специфическим взаимодействием является образование водородной связи. Хорошо известно [9], что под влиянием образования водородной связи может происходить изменение относительного положения $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ состояний молекулы люминофора с переходом из одного спектрально-люминесцентного типа в другой. Наиболее заметным следствием этого является активация флуоресценции. Анализ влияния универсальных взаимодействий обычно сводится к рассмотрению смещения электронно-колебательных полос в спектрах поглощения и люминесценции в зависимости от полярности растворителя [1, 3, 4].

В предыдущей работе [10] на примере азаетероциклических соединений была показана возможность изменения относительного положения $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ состояний различной мультиплетности под влиянием диполь-дипольных взаимодействий.

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию влияния природы растворителя на оптические свойства многоатомных молекул, теоретического исследования влияния на спектрально-люминесцентные свойства до последнего времени не проводилось. Большинство этих работ ограничивались рассмотрением влияния растворителя на положение спектров поглощения и люминесценции [1, 3, 4, 9]. В этом разделе мы рассмотрим влияние универсальных (диполь-дипольных) взаимодействий на относительное положение $n\pi^*$ и $\pi\pi^*$ синглетных и триплетных состояний и связанное с этим изменение спектрально-люминесцентных свойств.

Оценка величины относительного смещения энергии электронных состояний производилась с использованием теории Онзагера [11]. В соответствии с [11] имеем:

$$\begin{aligned}\vec{E}_R &= f\tilde{\mu} = (f_{ind} + f_{or})\tilde{\mu} \quad \tilde{\mu} = \bar{\mu} + \alpha\vec{E}_R \\ f_{or} &= \frac{2}{a^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad f_{ind} = \frac{2}{a^3} \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \\ \tilde{\mu} &= \frac{\bar{\mu}}{1 - \alpha f}\end{aligned}\tag{1}$$

где a – радиус полости Онзагера, ε , n – диэлектрическая постоянная, и коэффициент преломления среды, $\tilde{\mu}$ – дипольный момент поляризованной молекулы, $\bar{\mu}$, α – дипольный момент и поляризуемость изолированной молекулы, которая бралась равной половине объема полости Онзагера, как это обычно делается [1, 3, 4, 12]. Поляризуемость считалась постоянной, не зависящей от

природы электронно-возбужденного состояния, коэффициент преломления полагался постоянным, и его значение было выбрано равным 1.37.

Из (1) можно показать, что энергетический интервал между двумя состояниями (положение состояния «2» относительно «1» состояния или положение состояния «2» в реактивном поле состояния «1») можно записать [13]:

$$\Delta_{21} = \Delta_{21}^0 - \frac{1}{2} f_{ind} (\vec{\mu}_2 - \vec{\mu}_1) (1 - f_{ind} \alpha)^{-1} (\vec{\mu}_2 - \vec{\mu}_1) - f (\vec{\mu}_2 - \vec{\mu}_1) (1 - f \alpha)^{-1} \vec{\mu}_1 \quad (2)$$

Где Δ_{21} , Δ_{21}^0 - энергетический интервал между состояниями, для молекулы находящейся в реактивном поле состояния «1», и для изолированной молекулы соответственно; $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ - дипольные моменты изолированной молекулы в электронных состояниях «1» и «2» соответственно, γ - угол между направлениями этих дипольных моментов. Из соотношения (2) видно, что при определенных условиях ($\Delta_{21} \leq 0$) может произойти инверсия уровней, т.е. возможен переход из одного спектрально-люминесцентного типа в другой

Ниже в расчетах используется радиус полости Онзагера, который удобно оценивать по формуле Зуппана [14]:

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi dN} \right)^{1/3} \quad (3)$$

где M — молекулярный вес, d — плотность в кристаллическом состоянии, N — постоянная Авогадро. Для вычисления энергии электронных состояний и значений дипольных моментов использовались квантово-химические методы CNDO и TDDFT. Использование этих методов дает близкие результаты, поэтому ниже приводятся результаты, полученные с использованием более современного метода TDDFT с функционалом PBE0 и в базисе DZV+(d,p).

Полученные значения энергии в зависимости от полярности растворителя приведены на рис. 1 и 2 для молекулы акридина и на рис. 3 и 4 для молекулы фенантридина.

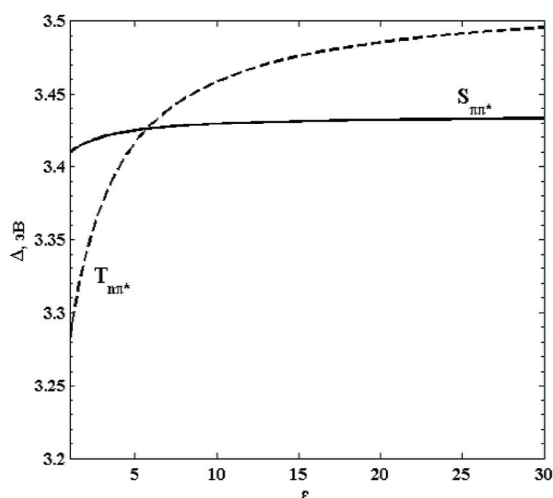


Рисунок 1. Энергия электронно-возбужденных состояний молекулы акридина в зависимости от диэлектрической постоянной среды в реактивном поле основного состояния. Расчет TDDFT

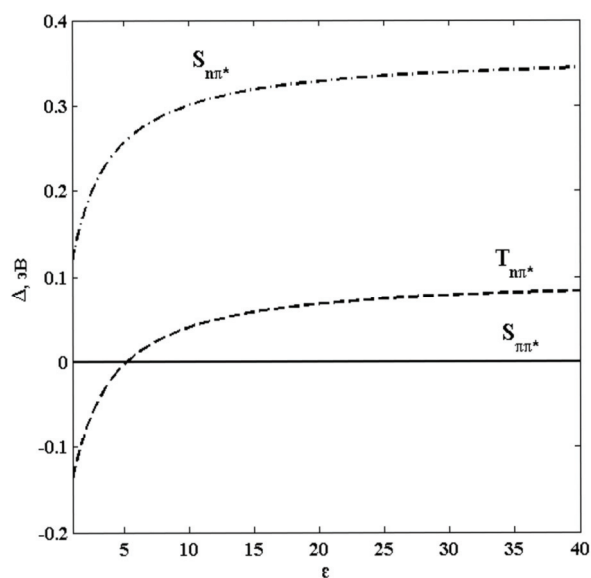


Рисунок 2. Положение T_{np}^* - состояний молекулы акридина в зависимости от величины диэлектрической постоянной среды в реактивном поле $S_{пл}^*$ -состояния. Расчет методом TDDFT.

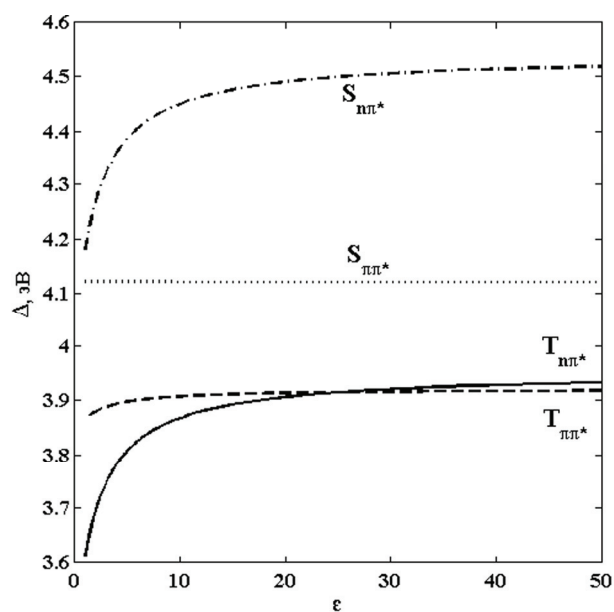


Рисунок 3. Положение электронных состояний молекулы фенантридина в зависимости от диэлектрической постоянной среды в реактивном поле основного состояния. Расчет методом TDDFT.

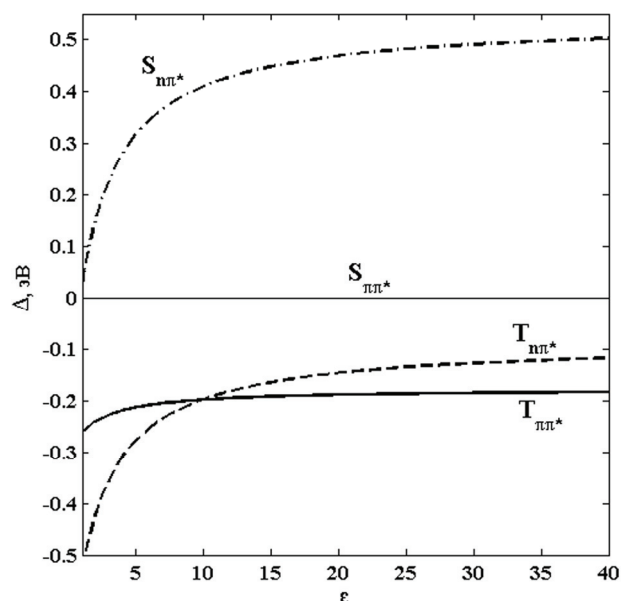


Рисунок 4. Положение электронных состояний молекулы фенантридина в зависимости от величины диэлектрической постоянной среды в реактивном поле $S_{\pi\pi^*}$ -состояния. Расчет методом TDDFT.

Приведенные результаты показывают, что с ростом полярности среды происходит изменение относительного положения электронных состояний различной орбитальной природы и мультиплетности. Физической причиной такого поведения является то обстоятельство, что направление дипольных моментов молекул в $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ состояниях либо противоположно, либо близко к таковому. Ранее этот эффект не был описан в молекулярной люминесценции.

Изменение относительного положения $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ состояний различной мультиплетности приводит, как известно [5, 6], к существенному изменению спектрально-люминесцентных свойств молекулярной системы. При возможности протекания процессов синглет-триплетной конверсии между состояниями различной орбитальной природы квантовый выход флуоресценции очень мал ($<10^{-3}$) и возрастает, если ниже первого синглетного $\pi\pi^*$ состояния нет состояний $\pi\pi^*$ типа. Полученные выше результаты имеют экспериментальное подтверждение для молекулы акридина [15]. Эта молекула не имеет заметной флуоресценции в неполярных растворах в углеводородах, но флуоресцирует в полярных апротонных растворителях. Ранее этот эффект не был интерпретирован.

Отметим, что для построения полной теоретической картины спектрально-люминесцентных свойств таких систем необходим явный учет квазивыврожденности электронных состояний и вклада межмолекулярных (поляризационных) колебаний в процессы конверсии.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Хорошо известно, что протонные растворители, т.е. растворители, способные к образованию водородной связи с молекулами люминофоров, приводят к существенным изменениям спектрально-люминесцентных свойств. Наиболее ярким проявлением влияния протонных растворителей на оптические свойства гетероароматических молекул является активация флуоресценции их при переходе от неполярных растворов к растворам в протонных растворителях. Этот эффект был впервые обнаружен в работе [16] на примере молекулы хинолина, которая не имеет заметной флуоресценции в углеводородных растворах, но хорошо флуоресцирует в спиртовых растворах. Этот эффект был интерпретирован в работе [9] на основе утверждения Каша [17] о том, что водородная связь приводит к коротковолновому сдвигу $n-\pi^*$ переходов, то есть к увеличению энергии $\pi\pi^*$ состояний и, следовательно, к изменению относительного положения электронных состояний с исключением быстропротекающих процессов синглет-триплетной конверсии. В дальнейшем было обнаружено еще несколько систем с аналогичным эффектом [9]. Адекватного теоретического рассмотрения не существовало до недавнего времени. Это связано, в частности, с тем, что не проводилось одновременного учета влияния на положение электронных состояний образования Н-связи (специфическое взаимодействие) и диполь-дипольных (универсальных) взаимодействий с растворителем. Мы устранили этот недостаток.

Расчет энергии электронных состояний и дипольных моментов изолированных молекул и их бимолекулярных комплексов, связанных водородной связью с молекулой метилового спирта производился с использованием метода CC2[18-23] с использованием базиса cc-pVTZ[24].

В случае молекулы бензантрона протонноакцепторной группой является группа $C=O$, в случае молекулы хинолина – атом азота. Расчет проводился с оптимизацией геометрии системы в основном и первом возбужденном $S_{\pi\pi^*}$ состоянии. Последнее было выбрано в связи с тем, что его возбуждение наиболее вероятно вследствие относительно большой силы осциллятора перехода из основного состояния. Поскольку в жидких растворах время релаксации растворителя ($\sim 10^{-12}$ сек) меньше, чем характерное время остальных процессов эволюции этого состояния, можно считать, что эти процессы протекают при равновесной по этому состоянию конфигурации растворителя. Оценка величины относительного смещения электронных состояний вследствие диполь-дипольных взаимодействий производилась, как и в предыдущем разделе, по теории Онзагера. Полученные результаты для молекул бензантрона и хинолина приведены на *рис. 5* и *6*. Отметим еще, что, как показывают расчеты, происходит существенное возрастание дипольных моментов в бимолекулярных комплексах по сравнению с изолированными молекулами.

Из *рис. 5*. видно, что в изолированной молекуле бензантрона или в молекуле, находящейся в неполярном растворителе (например, в насыщенном углеводороде) (*рис. 5.1.а*), возможен быстрый процесс интеркомбинационной конверсии между

$S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ состояниями [5, 6]. В соответствии с этим выход флуоресценции бензантрона в этих условиях должен быть очень мал ($\sim 10^{-3}$). Образование водородной связи (рис. 5.1.c) приводит к некоторому увеличению энергии $\pi\pi^*$ состояний и уменьшению энергии $\pi\pi^*$ состояний, но не происходит изменения относительного расположения $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ состояний.

В комплексе с метиловым спиртом, следовательно, также возможен быстрый процесс синглет–триплетной конверсии и мала вероятность флуоресценции. Учет диполь-дипольных взаимодействий с растворителем (рис. 5.1.d) приводит к резкому возрастанию энергии $\pi\pi^*$ состояний и делает возможным процесс флуоресценции. Подчеркнем, что этот вывод имеет силу и для случая рассмотрения системы в реактивном поле основного состояния (рис. 5.1) и в реактивном поле нижнего $S_{\pi\pi^*}$ состояния (рис. 5.2). Экспериментальные данные, полученные в работе [25], подтверждают сделанный вывод.

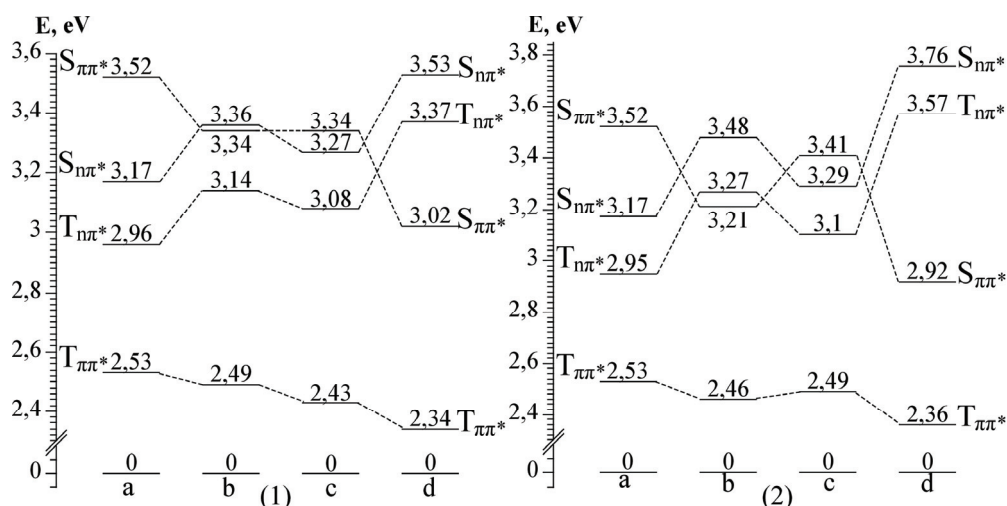


Рисунок 5. Энергия электронных состояний молекулы бензантрона в свободном состоянии (a); под влиянием диполь-дипольных взаимодействий со средой (b); в 1:1 комплексе с метиловым спиртом с образованием Н-связи (без среды)(c); с учетом влияния диполь-дипольного взаимодействия со средой и водородной связи (d). Рисунок (1) относится к случаю равновесной геометрии и реактивного поля основного состояния, рисунок (2)-к случаю равновесной геометрии реактивного поля синглетного $\pi\pi^*$ состояния.

На рис. 6 представлены результаты расчета энергии электронных состояний молекулы хинолина в различных условиях.

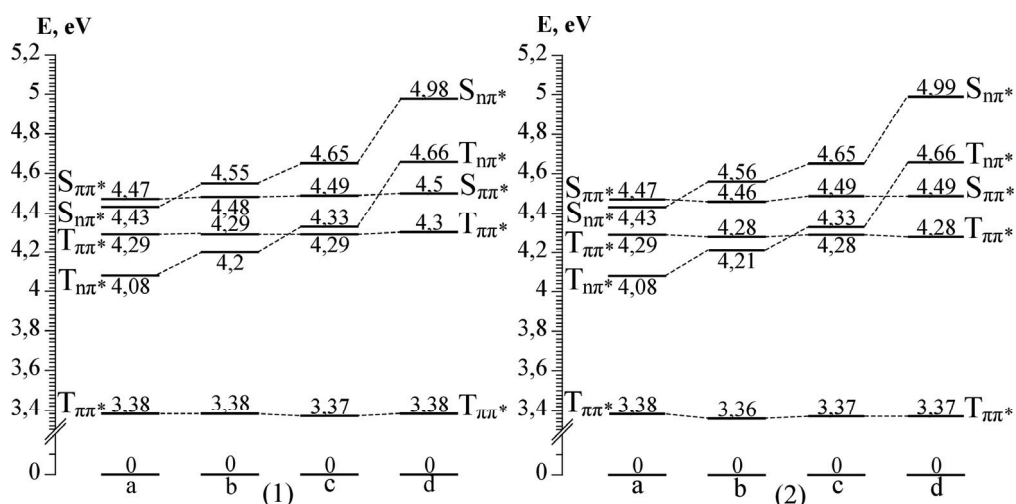


Рисунок 6. Энергия электронных состояний молекулы хинолина в свободном состоянии (а); при учете только диполь-дипольного взаимодействия со средой (b); в комплексе с молекулой метилового спирта при образовании Н-связи (без учета среды) (с) и с учетом влияния диполь-дипольного взаимодействия со средой (d). Рисунок (1) относится к случаю равновесной геометрии и реактивного поля в основном состоянии, рисунок (2) – к случаю равновесной геометрии и реактивного поля синглетного $\pi\pi^*$ состояния.

Видно, что в случае изолированной или находящейся в неполярном растворе молекулы хинолина (рис. 6.1.a) расположение электронных состояний таково, что возможен быстрый процесс синглет-триплетной конверсии между $S_{\pi\pi}^*$ и $T_{\pi\pi}^*$ состояниями, подавляющий процесс флуоресценции. При образовании бимолекулярного комплекса с молекулой метилового спирта (рис. 6.1.c) происходит увеличение энергии синглетного и триплетного $\pi\pi^*$ состояния так, что нижним синглетным состоянием становится $S_{\pi\pi}^*$ состояние. Однако, это не может привести к активации процесса флуоресценции, поскольку она в этом случае будет подавляться быстрым процессом интеркомбинационной конверсии из $S_{\pi\pi}^*$ состояния в состояние $T_{\pi\pi}^*$. Учет диполь-дипольного взаимодействия с растворителем (рис. 6.1.d) приводит к увеличению энергии $\pi\pi^*$ состояний, к исключению возможности протекания быстрых процессов интеркомбинационной конверсии между состояниями различной орбитальной природы и к активации флуоресценции. Соответствующие экспериментальные данные, подтверждающие этот вывод, можно найти в [9, 16]

Проведенное рассмотрение показывает, что описание влияния протонных растворителей на спектрально-люминесцентные свойства гетероароматических молекул не может быть проведено с учетом только образования водородной связи. Необходимым является также учет диполь-дипольных взаимодействий с раствором. Более того, образование водородной связи приводит к возрастанию дипольных моментов комплексов по сравнению с изолированными молекулами и усилению

вклада диполь–дипольных взаимодействий в относительные сдвиги электронных состояний.

Описания спектрально-люминесцентных свойств с учетом образования только водородных связей возможно только в случае газовой фазы и образования бимолекулярных комплексов с молекулой спирта в неполярном растворителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakhshiev, N.G. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий: процессы сольватации и комплексообразования. 2005, С.-Петербург: Изд. СПбГУ. 500.
2. McGlynn, S.P., T. Azumi, and M. Kinoshita Molecular spectroscopy of the triplet state. 1969: Prentice-Hall.
3. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 2003, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH Co. KGaA.
4. Suppan, P. and N. Ghoneim Solvatochromism. 1997: Royal Society of Chemistry.
5. Nurmukhametov, R.N., V.G. Plotnikov, and D.N. Shigorin // Nature of excited electronic states and the luminescence of molecules. Zh. Fiz. Khim. 1966. V. 40. № 5. P. 1154-1157.
6. Plotnikov, V.G. // Regularities of the processes of radiationless conversion in polyatomic molecules. Int. J. Quantum Chem. 1979. V. 16. № 3. P. 527-541.
7. Плотников, В.Г. and М.В. Алфимов // Молекулярная фотоника. Настоящий сборник. 2012. V. №
8. Kaplan, I.G. Intermolecular Interactions. 2006: John Wiley & Sons, Ltd.
9. Nurmukhametov, R.N. // The electronic absorption and luminescence spectra of N-heteroaromatic compounds and their derivatives. Russian Chemical Reviews. 1967. V. 36. № 9. P. 693.
10. Komarov, P.V., et al. // Relative position of excited electronic states of molecular systems as a function of solvent polarity. Dokl. Phys. Chem. 2010. V. 431. № Part 2. P. 63-66.
11. Onsager, L. // Electric Moments of Molecules in Liquids. J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486-1493.
12. Bakhshiev, N.G., et al. Сольватохромия: проблемы и методы. 1989, St.-Petersburg: St.-Petersburg University Press. 319.
13. Liptay, W. Modern quantum chemistry. Vol. 2 Interactions. 1965: Academic Press. 173-198.
14. Suppan, P. // Excited-state dipole moments from absorption/fluorescence solvatochromic ratios. Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. № 3. P. 272-275.
15. Diverdi, L.A. and M.R. Topp // Subnanosecond time-resolved fluorescence of acridine in solution. The Journal of Physical Chemistry. 1984. V. 88. № 16. P. 3447-3451.
16. Ermolaev, V.L. and I.P. Kotlyar // Influence of the Hydrogen Bond on the Probability of Internal Conversion to the Triplet Level in the Quinoline Molecule. Opt. Spectrosc. 1960. V. 9. № P. 183.
17. Kasha, M. // Characterization of electronic transitions in complex molecules. Discuss. Faraday Soc. 1950. V. 9. № P. 14-19.
18. Hattig, C. and K. Hald // Implementation of RI-CC2 triplet excitation energies with an application to *trans*-azobenzene. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 11. P. 2111-2118.
19. Hattig, C., A. Hellweg, and A. Kohn // Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Moller-Plesset

- perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 10. P. 1159-1169.
20. Hattig, C., A. Kohn, and K. Hald // First-order properties for triplet excited states in the approximated coupled cluster model CC2 using an explicitly spin coupled basis. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 13. P. 5401-5410.
 21. Hattig, C. and C. Kohn // Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 15. P. 6939-6951.
 22. Hattig, C. and F. Weigend // CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 13. P. 5154-5161.
 23. Kohn, A. and C. Hattig // Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 10. P. 5021-5036.
 24. Weigend, F., A. Kohn, and C. Hattig // Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 8. P. 3175-3183.
 25. Bentley, P., J.F. McKellar, and G.O. Phillips // The photochemistry of benz[de]anthracen-7-ones. Part I. Electronic absorption and emission spectroscopy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1974. V. № P. 523-526.