

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В БИС-ЦИАНИНАХ

© 2011 Э.Р. Кашапова, В.Я. Артюхов, Г.В. Майер

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 10.03.2011

С использованием полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией определены энергия и природа электронно-возбужденных состояний, сила осциллятора, поляризация переходов, дипольные моменты, рассчитаны константы скоростей фотофизических процессов, оценен квантовый выход флуоресценции из нижнего флуоресцентного состояния в молекулах мономера индокарбоцианина и его бис-производных. На примере мономера цианина показано, как влияет перестройка геометрии в ходе процесса транс-цис-фотизомеризации на дезактивацию энергии S_1 состояния. Установлено, что уменьшение квантового выхода флуоресценции в циклических бис-цианинах происходит за счет уменьшения константы скорости радиационного распада на два порядка и роста константы скорости внутренней конверсии. Для угловых бис-цианинов предложена наиболее вероятная ориентация связанных мономеров.

Ключевые слова – бис-цианины, спектрально-люминесцентные свойства, фотофизические процессы, квантово-химический расчет, транс-цис-фотоизомеризация

Изучение фотофизических процессов и фотохимических реакций цианиновых красителей до сих пор привлекает значительное внимание благодаря их широкому применению в различных областях, связанных с преобразованием световой энергии [1-4]. В отличие от интенсивного исследования фото процессов в мономерных цианинах, фотофизические и фотохимические свойства ковалентно связанных цианинов ограничено в основном спектрально-люминесцентными свойствами [5].

Интерес исследования фото процессов в цианинах с двумя ковалентно связанными хромофорами обусловлен несколькими причинами. Важно понимать механизм переноса энергии и электронной плотности в агрегатах высокого порядка (в основном J-агрегатах) из-за ключевой роли, которую J-агрегаты играют в спектральной сенсбилизации. Димеры могут быть рассмотрены как простейшие ассоциаты в процессе формирования агрегатов высокого порядка, которые образуются, когда концентрация красителя увеличивается. Обычно димеризация рассматривается как первый шаг агрегации [6]. Изучение агрегатов может встретить некоторые сложности при интерпретации результатов из-

за различия чисел агрегации и потому что в растворе равновесие существует между агрегатами различных составов, включающих их с мономерами. Бис-хромофоры, которые присутствуют в их мономерных формах в достаточно разбавленных растворах, свободны от этих недостатков [5].

Цель данной работы – установление влияния структуры мономера цианина и его бис-производных на спектрально-люминесцентные свойства и фотофизические процессы, протекающие в молекулах.

В качестве объектов исследования выбраны мономер индокарбоцианина (1,1',3,3',3'-гексаметилиндокарбоцианин тетрафторборат, А-1) и его бис-производные, в которых два хромофора связаны одной (А-2, А-3 - угловые) и двумя (А-4, А-5 - циклические) цепочками, состоящими из различного числа метиленовых групп. Структура исследованных соединений представлена на рис. 1.

Расчеты электронной структуры и спектров выполнены с использованием пакета программ, в основе которого лежит квантово-химический полуэмпирический метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с параметризацией [7]. Важным преимуществом данного пакета программ перед существующими вариантами полуэмпирических и *ab initio* методов расчета, широко используемых многими исследователями, является возможность расчета констант скоростей всех фотофизических процессов (радиационных переходов, внутренней и интеркомбинационной конверсий).

Выбор геометрии молекул для модельных расчетов основывался на рентгеноструктурных данных для сходного класса соединений [8]. Но

Кашапова Эльвира Рамисовна, аспирант кафедры оптики и спектроскопии физического факультета.

E-mail: ekashapova1@rambler.ru, ekashapova@sibmail.com.

Артюхов Виктор Яковлевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории фотофизики и фотохимии молекул.

E-mail: artvic@phys.tsu.ru.

Майер Георгий Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и спектроскопии физического факультета.

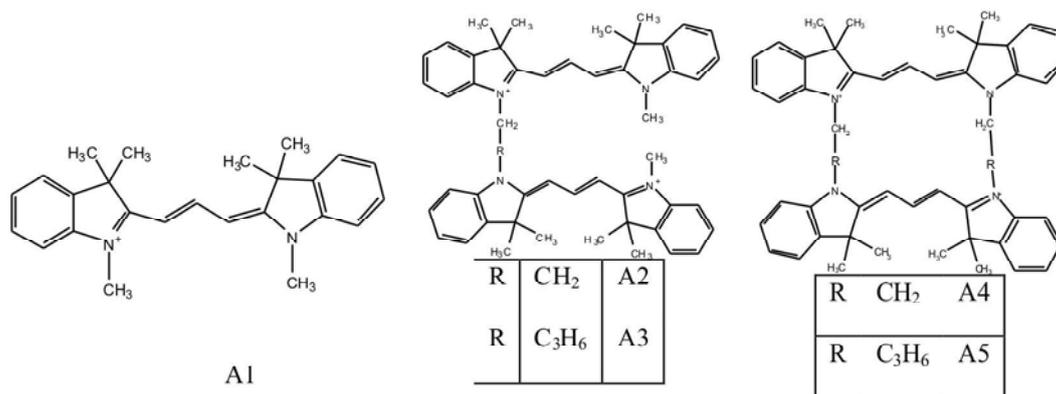


Рис 1. Структура исследованных соединений

окончательным критерием выбора геометрии являлось наилучшее совпадение рассчитанных и полученных из эксперимента спектрально-люминесцентных характеристик молекул. Во всех исследуемых молекулах длины С-Н связей в ароматических циклах были взяты равными 1.08 Å. В метильных CH₃-группах длины связей С-Н равна 1.09 Å, валентные углы Н-С-Н = 109.5°. В невозбужденном состоянии в расчетах приняты длины углерод-углеродных связей в шестичленных кольцах равные 1.4 Å, а все валентные углы – по 120°. Оба фрагмента плоские.

Молекулы цианинов могут быть представлены двумя доминантными резонансными формами с положительными зарядами на противоположных концах полиметиновой цепи (ПЦ). Сле-

довательно, каждая С-С-связь может быть охарактеризована как одиночная связь в одной форме и двойная связь в другой, что приводит к формированию неальтернированной структуры, в которой каждая связь рассматривается как полуторная вместо одиночной или двойной. Исследование структуры методом РСА подтвердило предсказанное выравнивание длин С-С-связей [9]. Поэтому в расчетах спектров поглощения исследуемых молекул длины связей С – С ПЦ взяты выровненными и равными 1.40 Å. При этом атомы углеродов ПЦ поочередно, сохраняя симметрию молекулы, выводились из этой плоскости таким образом, чтобы из двух соседних атомов углерода один был над, а другой – под плоскостью молекулы. Предпосылкой к этому

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные данные для спектров поглощения.

λ_{abs} [нм] – длина волны, E [см⁻¹] – энергия состояния, μ [D]-дипольный момент, ε [M⁻¹·см⁻¹] – молярный коэффициент экстинкции, P – поляризация перехода

Состояние	Расчет						Эксперимент [5]	
	E , см ⁻¹	λ_{abs} , нм	f	μ , D	P	переход	λ_{abs} , нм	$\varepsilon \times 10^{-5}$, M ⁻¹ ·см ⁻¹
A1 $\mu_{S0}=2,61D$								
$S_1(\pi\pi^*)$	18473	541.4	1.149	0.40	X	69> 70	515, 546	1.3
$S_2(\pi\pi^*)$	30074	332.5	0.068	2.45	Y	68> 70, 69> 71		
A2, случай, когда хромофоры расположены под углом 180° $\mu_{S0}=45.30 D$								
$S_1(\pi\pi^*)$	17846	560.4	2.235	44.78	X	137> 138, 136> 139	<u>565</u>	1.9
$S_2(\pi\pi^*)$	18493	540.8	0.004	44.88	X	137> 138, 137> 139	504	
A3, случай, когда хромофоры расположены под углом 180° $\mu_{S0}=53.41 D$								
$S_1(\pi\pi^*)$	18053	553.9	2.271	52.76	X	143> 145, 142> 144, 145	<u>552</u>	2.1
$S_2(\pi\pi^*)$	18185	549.9	0.026	52.51	X	143> 145; 142> 144	513	
A4 $\mu_{S0}=26,45 D$								
$S_1(\pi\pi^*)$	17640	566.9	0.014	25.40	X	136> 137, 135> 138	555	
$S_2(\pi\pi^*)$	20999	476.2	2.661	25.68	X	136> 138, 137; 135> 137, 138	<u>498</u>	3.9
A5 $\mu_{S0}=38.94 D$								
$S_1(\pi\pi^*)$	18090	552.8	0.051	37.55	X	148> 149, 147> 150	(475), 545	
$S_2(\pi\pi^*)$	19667	508.5	2.503	38.02	X	147> 150, 148> 149	<u>508</u>	2.8

является альтернация положительных и отрицательных зарядов на углеродных атомах полиметиновой цепи. При наличии большого отрицательного заряда на sp^2 гибридованном атоме он частично переходит в sp^3 гибридизацию, вследствие чего можно допустить его частичный выход из плоскости сопряжения [10].

В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные данные для спектров поглощения всех исследованных соединений. Спектр поглощения индокарбоцианина (A1) в растворе при комнатной температуре характеризуется интенсивным главным пиком и относительно слабым плечом при меньших длинах волн (табл. 1), которые приписываются переходам, соответствующим полностью транс-изомерам мономерных цианиновых красителей [5]. Установлено, что длинноволновая полоса поглощения мономера образована электронным переходом с верхней

занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (НВМО). Обе молекулярные орбитали локализованы на атомах углерода полиметиновой цепи. В случае циклических бис-цианинов нижнее S_1 состояние образовано электронным переходом с ВЗМО на НСМО, локализованных на атомах углерода ПЦ одного хромофора, и электронным переходом с ВЗМО-1 на НСМО+1, локализованных на атомах углерода ПЦ другого хромофора (рис. 2).

Для двух бис-цианинов с открытой цепочкой (A2, A3) новая характерная полоса появляется с меньшей интенсивностью, чем полоса главного поглощения. Спектры A2 и A3 только незначительно отличаются от спектра мономера индокарбоцианина A1, в то время как спектры A4 и A5 отличаются сильно, так как их главный максимум сдвинут в коротковолновую область

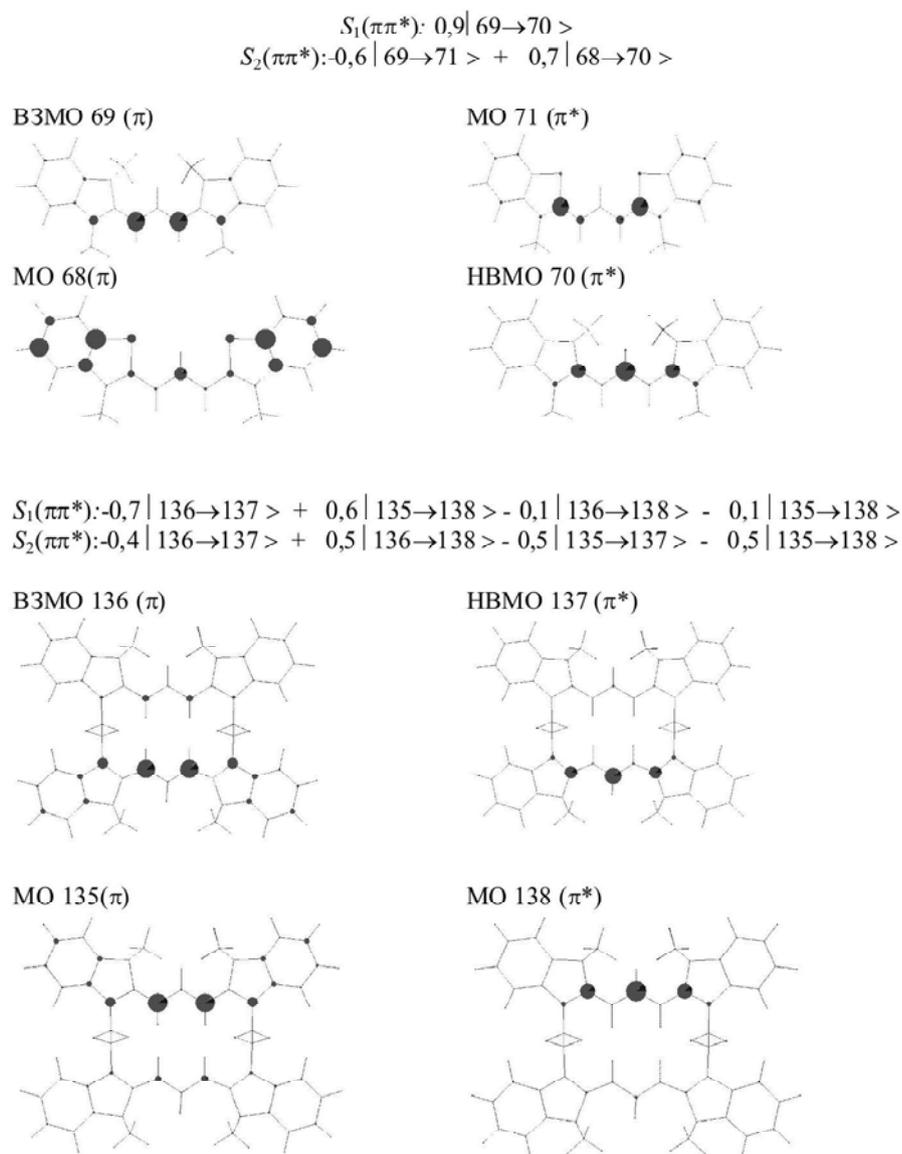


Рис. 2. Локализация МО и природа электронно-возбужденных состояний молекул мономера A1 и циклического бис-цианина A4

(табл. 1). Кроме того, $\varepsilon(\lambda_{abs})$ связанных соединений значительно больше, например, в три раза для А4 относительно А1.

Так как для ангулярных бис-цианинов А2 и А3 возможны различные ориентации соседних хромофоров, были исследованы конформации с различными углами двух связанных мономеров. При сопоставлении с экспериментальными данными, предположена наиболее оптимальная конфигурация, когда два хромофора находятся под углом 180° друг к другу, при этом хромофоры могут отклоняться от параллельной ориентации плоскостей. Данный результат согласуется с наличием двух полос поглощения, наблюдаемых в эксперименте [5]. Таким образом, сопоставление экспериментальных и теоретических данных говорит об их удовлетворительном соответствии как по положению полосы поглощения, так и по распределению интенсивности.

После поглощения кванта света в молекуле протекают релаксационные процессы, приводящие к изменению ее структурных параметров. Проявлением такой перестройки является, например, стоксов сдвиг спектра флуоресценции молекулы по отношению ее спектра поглощения. Иными словами, геометрия молекулы во флуоресцентном состоянии может заметно отличаться от геометрии молекулы в основном состоянии. Не учет этого факта может приводить к несовпадению экспериментальных и теоретических выводов о свойствах молекулы. Экспериментальное определение изменений геометрических параметров молекулы во флуоресцентном состоянии возможно, но не является прямым, а поэтому оказывается не всегда точным.

Для учета изменения геометрии молекул во флуоресцентном состоянии использовалось линейное соотношение между заселенностью химической связи А–В (P_{AB}), рассчитанной по Малликену, и ее длиной:

$$\Delta R_{AB} \approx -k \Delta P_{AB}$$

где ΔR_{AB} и ΔP_{AB} – изменение длины и заселен-

ности (электронной плотности) химической связи при возбуждении молекулы, соответственно.

Квантовый выход флуоресценции рассчитывался по формуле:

$$\Phi_f = k_r / (k_r + k_{BK} + k_{ST}),$$

где k_r – константа скорости радиационного распада, k_{BK} – константа скорости внутренней конверсии, k_{ST} – константа скорости интерсистемной конверсии.

В табл. 2 приведены теоретические и экспериментальные данные для положения полосы флуоресценции, квантового выхода флуоресценции, а также рассчитанные значения для констант скоростей фотофизических процессов. Из табл. 2 видно, что Φ_f существенно зависит от температуры: с понижением температуры квантовый выход флуоресценции приближается к 100% для А1, А2, А3, А5. Что касается А4, то для данного соединения квантовый выход также возрастает с понижением температуры, но составляет всего 18%. Следует обратить внимание, что наибольший стоксов сдвиг наблюдается именно для А4, то есть при электронном возбуждении в данном соединении происходят значительные структурные изменения, которые не были учтены в расчете. Необходимо отметить, что расчетные данные для положения нижнего триплетного состояния являются заниженными по энергии, что могло привести к недооценке константы скорости интерсистемной конверсии.

Так как для мономеров цианинов основным каналом дезактивации энергии S_1 -состояния яв-

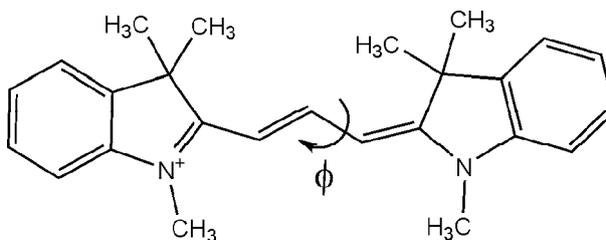


Рис 3. Моделирование процесса транс-цис-фотоизомеризации на примере молекулы А1

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные данные для спектров флуоресценции исследованных соединений

	$\lambda_{exp}[5]/\lambda_{теор}, \text{ нм}$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$k_{SOS1}, \text{ с}^{-1}$	$k_{ST}, \text{ с}^{-1}$	$\Phi_f(\text{теор})$	$\Phi_{fl_exp}(297 \text{ К})/ \Phi_{fl_exp}(77 \text{ К})[5]$
А1	<u>565</u> ; 603 / <u>567.4</u>	2.5×10^8	3.6×10^7	7.7×10^2	0.875	0.042 / 0.94
А2	<u>580</u> (624) / <u>571.9</u>	4.8×10^8	8.4×10^7	8.8×10^2 2.7×10^3	0.850	0.019 / 0.96
А3	568; 612 / 563.7	4.5×10^8	7.6×10^7	3.9×10^2 3.2×10^3	0.855	0.036 / 0.91
А4	580; 675; <u>720</u> / <u>552</u> ; 678	1.4×10^6	4.4×10^8	2×10^2 3.3×10^4	0.003	0.018 / 0.18
А5	<u>584</u> ; 629 / <u>575</u> ; 632.2	8.5×10^6	2.7×10^8	1.8×10^4 10^3	0.031	0.071 / 0.88

Таблица 3. Зависимость квантового выхода флуоресценции А1 от угла между концевыми фрагментами.

	0°	30°	60°	75°	90°	105°	120°
k_r	4.5×10^8	3.9×10^8	1.5×10^8	3.2×10^7	5.4×10^3	3×10^7	1.2×10^8
k_{SOSI}	3.9×10^6	5.5×10^6	2.5×10^7	5×10^7	4×10^5	4.9×10^7	2.2×10^7
k_{ST}	7.2×10^{-2}	2.7×10^3	2.7×10^3	8.3×10^7	2.2×10^7	1.7×10^8	1.9×10^6
Φ_{fl}	0.991	0.985	0.851	0.182	$E(T_1) > E(S_1)$ 2.3×10^{-4} (с учетом k_{ST}) 0.011 (без учета k_{ST})	0.122	0.831

ляется транс-цис-изомеризация [5, 10, 11], нами проведено моделирование данной фотохимической реакции для молекулы А1 (рис. 3). В табл. 3 приведены значения констант скоростей фото-процессов и квантовый выход флуоресценции в зависимости от угла поворота С-С связи.

Установлено, что существенное уменьшение квантового выхода флуоресценции имеет место при повороте в области 75°-105°. При повороте на 90°, когда фрагмент ПЦ полностью выведен из π -сопряжения системы, константа скорости интерсистемной конверсии возрастает, а константа скорости радиационного распада и внутренней конверсии падают на несколько порядков по сравнению с транс-изомером, что приводит к значительному падению квантового выхода флуоресценции по сравнению с транс-изомером. При вращении концевых фрагментов вплоть до 75° происходит постепенное уменьшение константы скорости радиационного распада на порядок и увеличение константы скорости внутренней конверсии между основным и S_1 состояниями также на порядок (табл. 3). Когда концевые фрагменты находятся под углом 75° друг к другу, имеет место значительное увеличение константы скорости интерсистемной конверсии ($k_{ST} = 8.3 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$), что позволяет данному каналу распада конкурировать с каналом распада, связанным с константой скорости внутренней конверсии.

Таким образом, в результате проведенного теоретического исследования были определены спектрально-люминесцентные свойства мономера цианина и его бис-производных. Результаты расчета находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. Установлено, что уменьшение квантового выхода флуоресценции в бис-цианинах А4 и А5 происходит за счет уменьшения константы скорости радиационного распада на два порядка и роста константы скорости внутренней конверсии, константа скорости интерсистемной конверсии возрастает по сравнению с этой же величиной для мономера, но по-прежнему не может конкурировать

с константой скорости внутренней конверсии. На примере мономера А1 показано, как влияет перестройка геометрии в ходе процесса транс-цис-фотизомеризации на дезактивацию энергии S_1 состояния. Для ангулярных бис-цианинов предложена наиболее вероятная ориентация связанных мономеров.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракты № П1128, мероприятие 1.2.1 и № 02.740.11.0444, мероприятие 1.1) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4297.2010.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cyanines during the 1990s: A Review/A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera//Chem. Rev.2000. №100. P. 1973-2011.
2. Functional Dyes/Ed. by Sung Hoon Kim. Elsevier B.V., 2006. 266 p.
3. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 2005. 296 с.
4. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
5. Photorelaxation Processes in Covalently Linked Indocarbocyanine and Thiocarbocyanine Dyes/A.K.Chibisov, G. V.Zakharova, H Gerner. et al./J. Phys. Chem. 1995. № 99. P. 886-893.
6. Чибисов А. К. Фотоника димеров цианиновых красителей // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41, №3. С. 1-10.
7. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г.В. Майер, В.Я.Артюхов, О.К. Базиль и др. Новосибирск: Наука, 1997, 232 с.
8. Строение органического вещества. Данные структурных исследований. 1971-1973/А.И. Кутайгородний, Н.М. Зоркий, А.И. Бельский. М.: Наука, 1982. 511 с.
9. Dahne S., Kulpe S. Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds. With special reference to X-ray structure analysis of coloured substances. Berlin: Abhandlungen der Wissenschaften, Abteilung Mathematik, Naturwissenschaften Akademie-Verlag, 1977. 128 p.
10. Электронная структура и внутримолекулярные фотофизические процессы катионов симметричных ин-

дополикарбоницианиновых красителей / О.К. Базыль, В.А. Светличный, В.Я. Артюхов, А.А. Ищенко // Оптика и спектроскопия. 2008. №3. С. 370-379.
11. Шведов С.В., Чибисов А.К. Конформационные превра-

щения дикарбоницианиновых красителей. Результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов и спектрально-кинетических измерений // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2000. Т.45, № 6. С. 35-42.

PHOTOPHYSICAL PROCESSES IN BIS-CYANINES

© 2011 E.R. Kashapova, V.Ya. Artyukhov, G.V. Mayer

Tomsk State University

By using of semi empirical method of intermediate neglect of differential overlap (INDO) with spectroscopic parameterization the energy and the nature of the electronic-excited states, oscillator strength are determined, polarization of transitions, the dipole moments are calculated, rate constants of photophysical processes and the quantum yield of fluorescence from the fluorescent state in monomer molecule of indocarbocyanine and its bis-derivatives are estimated. On the basis of cyanine monomer it is shown, how reorganization of geometry during a trans-cis-photoisomerization process influences on deactivation of S_1 -state energy. It is established that a decrease of a quantum yield of fluorescence in cyclic bis-cyanines occurs due to the decrease of a rate constant of radiating decay by two order and an increase of a rate constant of internal conversion. The most probable orientation of the connected monomers in angular dimers is offered
Keywords – bis-cyanines, spectral-luminescent properties, photophysical processes, quantum-chemical calculation, trans-cis-photoisomerization.

Elvira Kashapova, Graduate Student at the Physics Department. E-mail: ekashapova1@rambler.ru

Victor Artyukhov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor Leading Chief Research Fellow at the Laboratory of Photophysics and Photochemistry of Molecules. E-mail: artvic@phys.tsu.ru

Georgiy Mayer, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Optics and Spectroscopy Department of TSU.