

ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСТВОРАХ КУМАРИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Асс. Ж.Х. Хамроев., асс. Ф.Н. Темиров., асс. У.К. Ярмухаммадов.
Самаркандского государственного медицинского университета

Аннотация. Органические красители широко используются в качестве активных сред в лазерах на красителях, в бессеребряной фотографии для записи информации, в аналитической химии для определения микроколичеств различных элементов, медицине и биологии в качестве люминесцентных зондов. Кроме того, эти соединения являются очень удобными модельными системами при изучении ряда фотофизических, фотохимических, фотобиологических и других процессов.

Ключевые слова: Диполь, теория, кумарин, мономер, димер, краситель, фотофизических, фотохимических, фотобиологических.

Квантово-механическая теория диполь-дипольного переноса энергии была разработана Ферстером в 1948 г [1]. Она основана на адиабатическом приближении и рассматривает перенос энергии в первом приближении теории возмущений. В соответствии с этим, вероятность перехода между начальным и конечным состояниями выражается известной формулой:

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(\Delta E) \quad (1.1)$$

где V_{if} – матричный элемент взаимодействия, ΔE – разность энергий конечного и начального состояний. Если обозначить посредством D молекулу-донор энергии, а посредством A молекулу-акцептор, тогда в рамках адиабатического приближения волновые функции начального и конечного состояний выражаются произведениями $\Psi_i = \Psi_D' \Psi_A \phi_D' \phi_A$; $\Psi_f = \Psi_D \Psi_A' \phi_D \phi_A'$; где $\Psi_D \Psi_A$ – электронные, а $\phi_D \phi_A$ – колебательные функции, штрихами отмечены волновые функции в возбужденном состоянии. В качестве энергии взаимодействия для двух диполей p_D и p_A

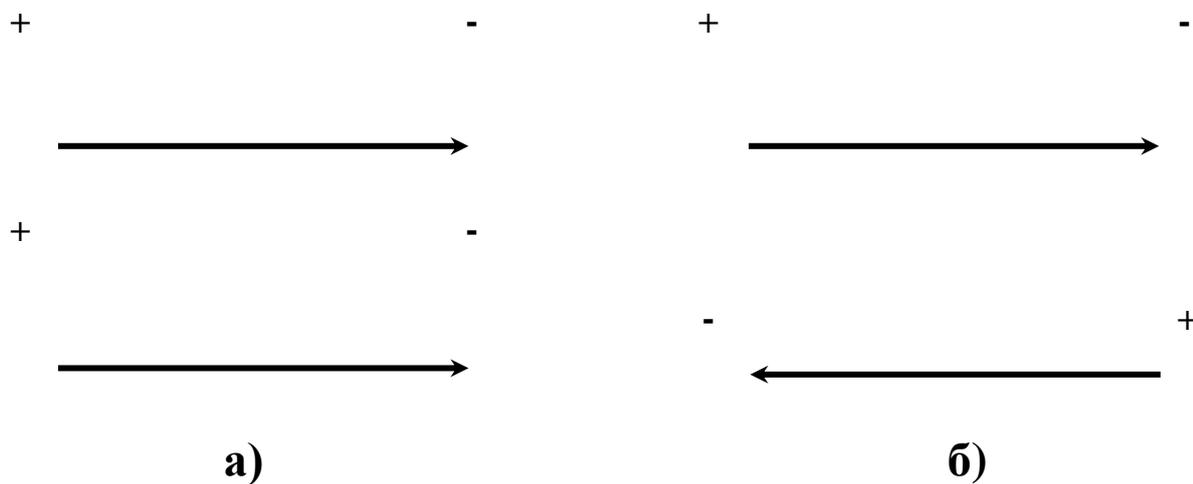
$$V = \frac{1}{R} \left\{ \frac{\bar{p}_D \bar{p}_A}{R} - \frac{3}{R^2} (\bar{p}_D \bar{R})(\bar{p}_A \bar{R}) \right\} = -\chi \frac{|p_D||p_A|}{R^3} \quad (1.2)$$

где χ – множитель, зависящий от взаимной ориентации диполей и направления соединяющего их радиус-вектора. При вычислении V_{if} необходимо

провести усреднение по начальным состояниям и суммирование по конечным. Перенос происходит при сохранении общей энергии, т.е. $\Delta E=0$, но может осуществляться при различных величинах $E'_D - E_D = E'_A - E_A = \hbar\omega$, где ω -частота в области покрытия спектров люминесценции донора $F_D(\omega)$ и спектра поглощения акцептора $k_A(\omega)$. Имея в виду широкие непрерывные спектры, следует проводить интегрирование по ω . В результате получим следующее выражение для числа актов переноса в единицу времени:

$$W(R, \chi) = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_A \tau_{D0} n^4 R^6} \int F_D(\omega) k_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (1.3)$$

где N_A концентрация молекул акцептора, τ_{D0} - радиационное время жизни донора, т.е. время жизни при отсутствии нерадиационных потерь, а n -показатель преломления среды. Если рассматривать образование ассоциированных молекул, то согласно теории Ферстера молекулы располагаются параллельно друг другу, как симметрично, так и антисимметрично (Рис.1). При этом симметричное расположение дает дипольный момент, отличный от нуля, а при антисимметричном расположении изменения дипольных моментов отдельных осцилляторов компенсируют друг друга. Поэтому при поглощении и излучении света возбуждаются только симметричные колебания, а антисимметричные колебания являются неактивными. В спектре поглощения симметричные колебания дают, относительно полосы поглощения мономерных молекул,



коротковолновую полосу, а антисимметричные колебания в спектре поглощения не проявляются. Из-за того, что согласно Ферстеру, имеется большая вероятность перехода от симметричных к антисимметричным колебаниям, эти димеры не люминесцируют.

Однако теория Ферстера даже качественно не позволяет объяснить существование двух полос поглощения димеров, а также существование для димеров некоторых соединений полосы поглощения, расположенной с длинноволновой стороны по отношению к полосе поглощения мономерных молекул. Теория Ферстера относится к случаю слабого взаимодействия, пренебрежимо мало меняющего спектры испускания и поглощения. Кроме того, в теории неявно содержится предположение, что после переноса происходит очень быстрая колебательная релаксация в молекуле акцептора, и поэтому обратный перенос можно рассматривать как независимый процесс. Таким образом, эта теория не всегда соответствует экспериментальным данным. Но, несмотря на эти ограничения, она имеет широкую область применимости.

Рис.1. Расположение осцилляторов в димере согласно Фёрстеру.

Применяя метод свободного электрона к рассмотрению системы, состоящей из двух мономеров, каждый из которых имеет в свободном состоянии два электронных уровня, Никитин получил одинаковое расщепление уровней энергии основного и возбужденного состояний, между которыми возможны четыре электронных перехода (Рис.2). Частота переходов между расщепившимися уровнями может быть меньше (переход 1) или больше (переход 4), чем частоты переходов (2, 3) для мономерных молекул.

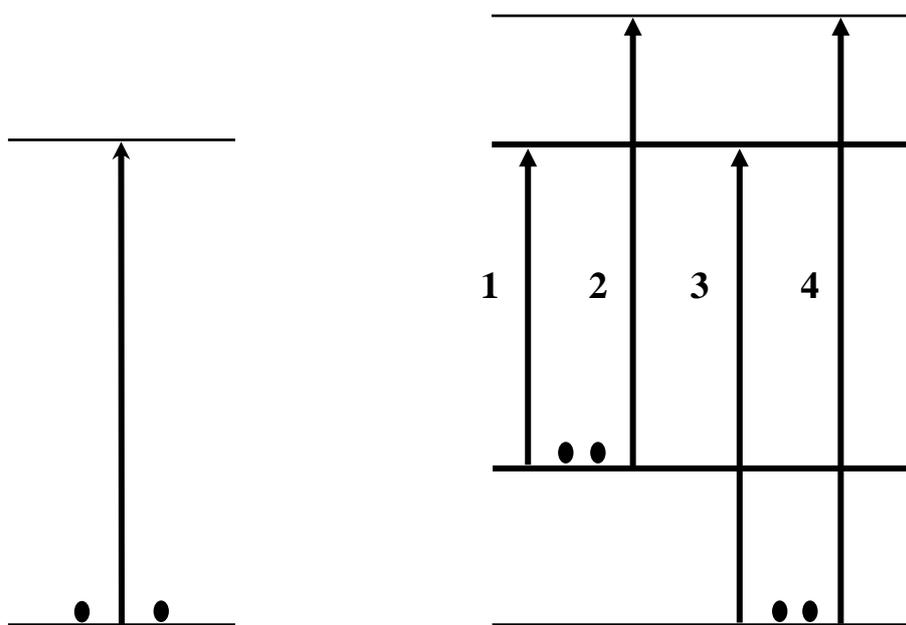


Рис.2. Металлическая модель димера по Никитину.

С помощью этой теории удастся объяснить существование полос поглощения димера, расположенных как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны полосы поглощения мономеров. Теории Ферстера и

Никитина объясняет факт смещения и расщепления спектра поглощения при ассоциации молекул красителей. Недостатком этих теорий является то, что они не дают количественные данные для расчета величины расщепления и интенсивности полос.

В работе [1] была развита классическая теория электронных спектров молекулярных агрегатов, позволяющая рассчитать спектр поглощения димера по спектру поглощения мономера, если задана геометрия димера и спектры вещественной и мнимой части комплексной поляризуемости мономеров. В этой теории оптические свойства мономерных молекул описывается одной или несколькими одномерными комплексными поляризуемостями, каждая из которых имеет свое направление поляризации и свою частотную зависимость. Если в агрегат входит N молекул, то он характеризуется M различными поляризуемостями ($M > N$). Амплитуда индуцированного момента ассоциата представляет собой линейную функцию индуцированных моментов мономерных молекул:

$$m = \alpha_i^0(\nu) \begin{bmatrix} \text{Амплитуда} \\ \text{локального} \\ \text{поля. } l_i \end{bmatrix} = \alpha_i^0(\nu) \left[l_{ii} E - \sum_{j=1}^M G_{ij} m_j \right] \quad (1.4)$$

где $\alpha_i^0(\nu)$ - комплексная поляризуемость, E - электрическое поле световой волны, направление поляризации задается единичными векторами l_i ($i=1,2,3 \dots M$). Для случая точечных диполей:

$$G_{ij} = r_{ij}^{-3} [l_i l_j - 3(l_i l_j)(l_i l_j)] \quad (1.5)$$

Единичный вектор имеет такое же направление, что и электронный момент перехода μ_i^0 , l_{ij} - единичный вектор вдоль линии соединяющий мономеры i и j , r_{ij} - расстояние между диполями. Уравнение (1.4) выражает индуцированный момент m_i как линейную функцию всех других мономеров. Деформация спектра при образовании димера связана с изменением локального поля световой волны, вызванного появлением индуцированного дипольного момента в соседнем мономере. Коэффициент экстинкции димера ε_D связан с коэффициентом экстинкции ε_M уравнением:

$$\varepsilon_D = \varepsilon_M \frac{1 - 2G_{12} R \cos \varphi + G_{12}^2 (J^2 + R^2)}{[1 - G_{12}^2 (R^2 - J^2)]^2 + 2G_{12}^2 J R^2} \quad (1.6)$$

где φ - угол между моментами перехода мономеров в димерах, $R(\nu)$ и $J(\nu)$ - действительная и мнимая части комплексной поляризуемости мономера.

$$R(\nu) = \frac{6 \times 2,303 \times c}{8\pi^2 \times N_0} \int \frac{\varepsilon(x) dx}{\chi^2 - \nu^2} \quad (1.7)$$

$$I(\nu) = \frac{3 \times 2,303 \times c}{8\pi^2 \times N_0} \times \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} \quad (1.8)$$

где c - скорость света, N_0 - число Авогадро. В случае слабой связи между мономерами в димере формула (1.7) примет вид:

$$\varepsilon_D = \varepsilon_m [1 - 2R(\nu)G_{12}(l_1 \cdot l_2)] \quad (1.9)$$

Проверка формулы (1.6) [2] показала, что теория Де Во лишь качественно описывает эксперимент. Следует отметить, что максимумы рассчитанных спектров поглощения димеров или сложных ассоциатов, основанных на этой теории, всегда остаются в пределах полосы поглощения мономеров, смещаясь в ту или иную сторону, и не описывает случаи выхода полосы поглощения агрегатов за пределы полосы поглощения мономеров.

Работа [1] является в настоящее время основной теорией, объясняющей спектральные закономерности, возникающие при агрегации молекул красителя. Эта теория разработана на основе теории А.С.Давыдова для объяснения спектральных свойств молекулярных кристаллов, содержащих в ячейке N молекул, происходит N кратное расщепление синглетных возбужденных уровней отдельных молекул. В простейшем случае, когда в элементарной ячейке находятся две молекулы ($N=2$), происходит двукратное расщепление уровней. Применение этой теории к молекулярным агрегатам, в частности к димерам, позволяет объяснить существование двух полос в спектрах поглощения димеров и их коротковолновое или длинноволновое смещение по отношению к полосе мономерных молекул.

Величина расщепления возбужденного уровня $\Delta E = E_2 - E_1$ определяется по следующей формуле:

$$\Delta E (cm^{-1}) = \frac{2|M|^2}{r_{12}^3} (\cos \varphi + 3 \cos^2 \Theta) \quad (1.10)$$

где $M = \int \Psi_A (\sum_1 e X_A^1) \Psi_A^* dt$ - момент дипольного перехода, φ - угол между дипольными моментами переходов, Θ угол между направлением момента перехода молекул и осью роста агрегата. Если агрегат состоит из N молекул с параллельным расположением их плоскостей, то формула (1.10) примет следующий вид:

$$\Delta E (cm^{-1}) = \frac{4(N-1)}{Nr_{12}^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta) \quad (1.11)$$

В зависимости от значения углов φ и Θ могут образовываться димеры разного строения, соответственно ΔE будет принимать различные значения, включая и $\Delta E=0$. Определяя ΔE и $|M|^2$ из эксперимента можно вычислить

расстояние между мономерными молекулами в димере r_{12} . Для точного определения значения r_{12} по формуле (1.10) сначала необходимо установить геометрию димера. На основе теории Давыдова в работе [3] была определена геометрия образовавшихся агрегатов для красителей ксантенового, акридинового и трифенилметаного рядов.

ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и её спектроскопическое проявление // Успехи химии. – Россия, 1979. – №11 (48). – С. 2007-2033.
2. Альперорвич Л.И., Бабаев Т.Б. Эффект лояльного поля в электронных спектрах димеров красителей // Оптика и спектроскопия. – Санкт-Петербург, 1972. – №4(33) – С.779-781.
3. Низомов Н. Спектроскопическое исследование межмолекулярных взаимодействий и фотопревращений в растворах и пленках органических красителей: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Киев: КГУ, 1985. – 417 с.
4. М.Х.Жалилов., Ж.Х.Хамроев. М.Н.Ахроров., Ф.Н.Темиров. Влияние светового облучения на спектрально-люминесцентные характеристики растворов кумариновых красителей. Golden brain/ scientific journal. April 2023/9. P. 46-54.