

Г.В. Майер, О.К. Базыль, В.Я. Артюхов

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ФОТОДИССОЦИИИ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

С использованием методов квантовой химии проведено исследование реакции фотодиссоциации молекул дисульфидов. На основе анализа фотофизических процессов предложен механизм реакции, объяснена зависимость квантового выхода фотодиссоциации от частоты возбуждающего света и электронного строения исследованных соединений.

Вопрос о механизме фотохимического распада многоатомных молекул является одним из центральных вопросов современной молекулярной фотохимии. Ранее был [1] предложен подход, позволяющий на основе квантовохимических расчетов выявить электронно-возбужденные состояния, в которых возможна фотодиссоциация. Предложенный подход апробирован на молекулах, фотодиссоциация которых хорошо изучена экспериментально: дифенилдисульфид, бис(п-аминофенил) дисульфид, п-аминотиол, фенол [2–5].

Перечислим основные моменты предложенного подхода. На первом этапе проводится расчет схемы электронно-возбужденных состояний, матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и величины констант процесса внутренней конверсии, что позволяет сделать выводы о протекании фотофизических процессов в молекуле и формировании ее спектрально-люминесцентных свойств. Анализ природы электронно-возбужденных состояний и степени локализации возбуждения на отдельных связях позволяет в сочетании с расчетом заселенностей связей в основном и электронно-возбужденном состояниях выявить те из них, которые существенно ослабляются при электронном возбуждении. Такими состояниями для рассмотренных молекул явились состояния $\pi\sigma$ -типа, где σ -орбиталь локализована преимущественно на разрываемой связи.

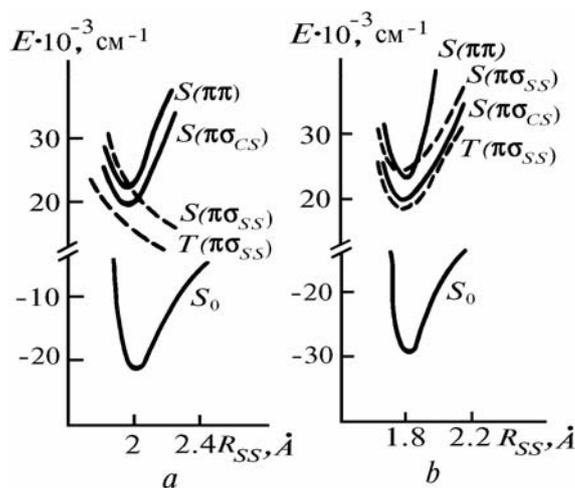


Рис. 1. Потенциальные кривые молекулы дифенилдисульфида в различных электронно-возбужденных состояниях: *a* – меняется длина S-S-связи, *b* – меняется длина C-S-связи

На следующем этапе на основе квантовохимических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строятся потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний с использованием для основного состояния потенциала Морзе [6]. На рис. 1 представлен вид потенциальных кривых электронно-возбужденных состояний молекулы дифенилдисульфида, где в качестве координаты реакции взяты длины связей, заселенности которых резко уменьшаются при возбуждении. Из рис. 1 следует, что изо всех приведенных кривых только потенциальные кривые синглетного и триплетного $\pi\sigma_{SS}$ -состояний являются кривыми отталкивания, тогда как все другие кривые имеют минимум.

Описанный выше подход позволяет не только установить связь фотохимических процессов с природой электронно-возбужденных состояний, но и детализировать первичные механизмы реакции фотодиссоциации.

Рассмотрим подробнее механизм фотодиссоциации в дисульфидах. Для этих соединений экспериментально установлено [3–5], что при фотовозбуждении происходит разрыв $S-S$ -связи (структуры исследованных молекул представлены на рис. 2, *a*, *b*) и образование фенилтильных радикалов $S-RX$ (где $X = H, NH_2$), появление которых фиксируется по спектрам поглощения.

На рис. 2 приведены энергетические схемы электронно-возбужденных состояний дисульфидов и величины матричных элементов оператора СОВ, рассчитанные методом ЧПДП/с [8–10].

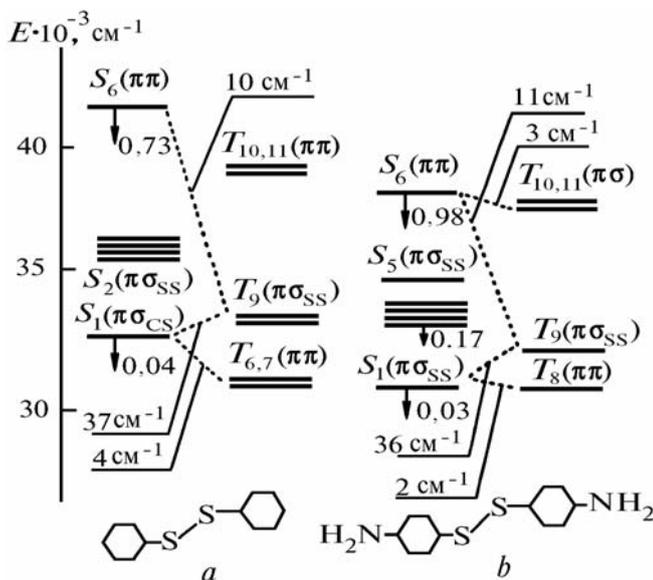


Рис. 2. Схема электронно-возбужденных состояний и спин-орбитальное взаимодействие в молекулах дифенилсульфида (*a*) и бис(п-аминофенил)дисульфида (*b*)

Для расчета константы скорости процесса внутренней конверсии нами использована формула, которая дает возможность, сохраняя зависимость константы скорости внутренней конверсии от энергетической щели (E_{pq}), в явном виде учесть орбитальную природу волновых функций взаимодействующих электронных состояний:

$$K_{pq} = G_{pq} N_{X-H} \cdot K_{pq}(E_{pq}), \quad (1)$$

Здесь $K_{pq}(E_{pq})$ – значение константы скорости, оцененное по формуле Плотникова – Долгих [7]; N_{X-H} – число связей; X – тяжелый атом,

$$G_{pq} = \sum_{\alpha}^{N_{X-H}} |\Omega_{pq}^{\alpha}|^2, \quad (2)$$

где сумма по α означает суммирование по осцилляторам, соответствующим $X-H$ -связям в молекуле.

В рамках метода МО-ЛКАО

$$\Omega_{pq}^{\alpha} = \sum_{ik} A_{ik}^p A_{ik}^q \sum_{\mu \in \alpha} (C_{k\mu}^2 - C_{i\mu}^2) - \sum_{ik \neq jk} A_{ik}^p A_{jk}^q \sum_{\mu \in \alpha} C_{i\mu} C_{j\mu} + \sum_{ik \neq il} A_{ik}^p A_{ik}^q \sum_{\mu \in \alpha} C_{k\mu} C_{l\mu}, \quad (3)$$

$$|\Psi_p\rangle = \sum_{ik} A_{ik}^p |\Phi_{ik}\rangle, \quad (4)$$

где $|\Phi_{ik}\rangle$ – детерминантные однократно возбужденные функции, построенные из молекулярных орбиталей $|\phi_i\rangle$, которые являются линейными комбинациями атомных орбиталей $|\chi_{\mu}\rangle$:

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle.$$

Анализ результатов расчета показал следующее. В спектре поглощения дифенилдисульфида интенсивная длинноволновая полоса в основном сформирована $S_0 \rightarrow S_6(\pi\pi)$ -переходом. Длинноволновое «крыло» этой полосы образуют электронные переходы малой интенсивности и различной электронной природы (S_1 – S_5 -состояния); $\pi\sigma$ -состояния, формирующие электронные переходы в этой области спектра, различаются природой σ -орбитали: один тип характеризуется локализацией σ -орбитали на C–S-связи ($\pi\sigma_{CS}$ -состояние), второй – на S–S-связи ($\pi\sigma_{SS}$ -состояние). Замещение NH_2 -группами вызывает длинноволновый сдвиг всех электронных переходов и заметное увеличение силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_3$ ($\pi\pi$)-перехода (рис. 2, б), что связано с ростом величины переносимой электронной плотности на фенильные кольца за счет донорных свойств NH_2 -группы. Действительно, в экспериментальном спектре поглощения наблюдается длинноволновый сдвиг полосы поглощения и отчетливый перегиб на длинноволновом «крыле» этой полосы [3].

Анализ величины матричных элементов оператора СОВ показал, что нижнее синглетное состояние рассматриваемых молекул связано заметным спин-орбитальным взаимодействием с нижележащими триплетами (2 – 6 cm^{-1} , рис. 2). При таких величинах СОВ константа скорости $S \rightarrow T$ -конверсии может достигать значений $\sim 10^{11} s^{-1}$ [11, 12]. Оценка эффективности внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсии согласно формуле (1) дает величину, меньшую чем $\sim 10^6 s^{-1}$. Наряду с малым значением константы скорости радиационного распада $S_1(\pi\sigma)$ -состояния ($\sim 2 \cdot 10^6 s^{-1}$) это объясняет отсутствие заметной флуоресценции рассматриваемых молекул [3]. Низкая эффективность процесса $S_1 \rightarrow S_0$ -конверсии устраняет возможность диссоциации молекул дифенилдисульфидов в колебательно-возбужденном основном состоянии.

Остановимся более подробно на принципиальных особенностях схем электронно-возбужденных состояний исследуемых дисульфидов. Во-первых, замещение аминогруппами мало изменяет энергии фотодиссоциативных $\pi\sigma_{ss}$ -состояний (рис. 2). Во-вторых, диссоциативные триплетные состояния по энергии расположены между синглетными состояниями, формирующими длинноволновое и коротковолновое поглощение, и связаны с ними эффективным спин-орбитальным взаимодействием. В такой ситуации возбуждение бис(п-аминофенил)дисульфида в длинноволновую область полосы поглощения ($\lambda_b = 337$ нм) приводит к диссоциации молекул по преддиссоциативному механизму, однако эффективность такого процесса будет мала из-за наличия энергетического барьера между S_1 и вышележащим диссоциативным $T(\pi\sigma_{ss})$ -состоянием. Это и объясняет невысокое значение квантового выхода фотораспада ($\eta = 0,05$) при $\lambda_b = 337$ нм. При возбуждении в коротковолновую область полосы поглощения аминозамещенного дисульфида $\lambda_b = 264$ нм механизм фотораспада можно представить схемой (рис. 3).

В случае коротковолнового поглощения осуществляется конкуренция процессов внутренней конверсии в системе синглетных состояний и интеркомбинационной конверсии $S_6(\pi\pi) \rightarrow T_{10}(\pi\sigma)$, $S_6(\pi\pi) \rightarrow T_9(\pi\sigma_{ss})$, приводящая к заселению диссоциативного триплетного состояния. Тем не менее процесс интеркомбинационной конверсии осуществляется более эффективно, чем при возбуждении в длинноволновую область полосы поглощения, поскольку отсутствует энергетический барьер, что и объясняет увеличение квантового выхода фото-

распада при увеличении частоты возбуждающего кванта. Для понимания этого механизма представляет интерес сравнение данных о величине квантового выхода фотораспада при возбуждении в коротковолновую область замещенной и незамещенной молекул. Расчет показывает, что изменение молекулярного строения (введение двух аминогрупп) приводит к появлению в замещенной молекуле триплетного состояния (природа которого обусловлена именно наличием аминогрупп), расположенного близко по энергии к $S_6(\pi\pi)$ -состоянию и связанного с ним существенным спин-орбитальным взаимодействием. Это означает, что в молекуле бис(п-аминофенил) дисульфида при возбуждении в коротковолновую область полосы поглощения процессы интеркомбинационной конверсии будут осуществляться более эффективно, чем в молекуле дифенилдисульфида, поскольку наряду с каналом $S_6(\pi\pi) \rightarrow T_9(\pi\sigma_{ss})$ в замещенной молекуле открывается эффективный канал $S_6(\pi\pi) \rightarrow T_{10}(\pi\sigma)$ -конверсии с последующей внутренней конверсией в диссоциативное состояние.

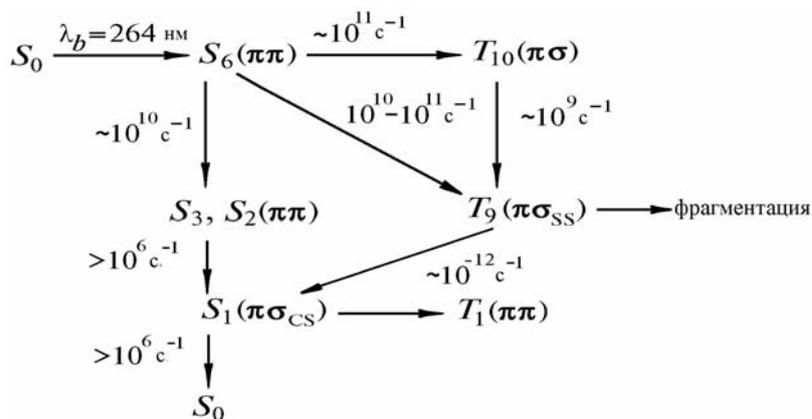


Рис. 3. Схема механизма фотораспада молекул дисульфидов

Эти результаты позволяют качественно понять и объяснить заметное отличие квантовых выходов фотораспада в молекуле дифенилдисульфида ($\eta = 0,18$) и его аминзамещенном ($\eta = 0,57$) при возбуждении в коротковолновую область полосы поглощения.

1. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н. и др. //Изв. вузов. Физика. 1992. № 9. С. 79–85.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
3. Мельничук С.В. Фотодиссоциация сложных молекул и быстропротекающие процессы в свободных радикалах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: ИФ АН БССР, 1990. 138 с.
4. Борисевич Н.А., Малкин Я.Н., Мельничук С.В. и др. //Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1990. № 3. С. 540–543.
5. Кривошеев Я.Б., Мельничук С.В., Плотников В.Г. и др. //ДАН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 913–917.
6. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. 191 с.
7. Плотников В.Г., Долгих Б.А. //Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 43. с. 882–890.
8. Артюхов В.Я., Галева А.И. //Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96–100.
9. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Карыпов А.В. //Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. Вып. 4. С. 823–826.
10. Майер Г.В., Артюхов В.Я. Теория спин-орбитального взаимодействия в одноэлектронном приближении. Томск, 1986. 22 с. Деп. в ВИНИТИ 18.08.86. № 5830-В 86.
11. Плотников В.Г. Природа электронно-возбужденных состояний, спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Обнинск: НИФХИ, 1980. 369 с.
12. Майер Г.В. Орбитальная природа электронно-возбужденных состояний спектрально-люминесцентные свойства и лазерная активность π -электронных молекул. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: СФТИ, 1987. 360 с.

Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова
при Томском госуниверситете

Поступила в редакцию
21 декабря 1992 г.

G.V. Mayer, O.K. BazyI, V.Ya. Artyukhov. Quantum-Mechanical Investigation of Photodissociation Reaction Mechanism in Multiatomic Molecules.

Using quantum chemical methods an investigation of the photodissociation reaction of the disulphide molecules has been carried out. Based on the analysis of photophysical processes a mechanism of the reaction is proposed and an explanation of the photodissociation quantum yield dependence on the frequency of the exciting light and electron structure of the compounds under study is given.