

С.В. Николаев

Квантово-химическое исследование фотолиза молекулы гептана

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ, г. Томск

Поступила в редакцию 7.10.2001 г.

Проведено квантово-химическое исследование возможности фоторазрыва связей С–С и С–Н в молекуле гептана. Показано, что электронное возбуждение в состоянии S_1 приводит к наиболее сильному ослаблению двух центральных связей С–С и связанных с ними связей С–Н. Найдены фотодиссоциативные состояния. Получены потенциальные кривые возбужденных состояний. Установлено, что фоторазрыв связей С–С и С–Н возможен по механизму прямой диссоциации в синглетном электронно-возбужденном состоянии.

Известно, что растворитель оказывает заметное влияние на спектрально-люминесцентные свойства многоатомных молекул, пути и эффективность фотопревращений молекулярных структур [1–3]. Так, например, авторы [4], исследуя зависимость квантового выхода флуоресценции раствора фенола от энергии возбуждения, показали, что причиной снижения квантового выхода с ростом энергии возбуждения является фотореакция разрыва связи О–Н, эффективность которой различна в различных растворителях. Было показано, что в углеводородных растворителях квантовый выход реакции выше, чем в растворителях, способных образовывать водородные связи с фенолом. Учет влияния растворителя важен и при создании активных сред лазеров на основе растворов органических соединений, поскольку растворитель наряду с генерирующими молекулами участвует в фотофизических и фотохимических процессах, возникающих в среде под действием излучения накачки [2]. Отсюда становится понятным наш интерес к исследованию возможности фотопревращений молекул самого растворителя.

Цель нашей работы – исследование возможности фоторазрыва связей С–С и С–Н в молекуле гептана на основании предложенного ранее [2] квантово-химического подхода. Согласно этому подходу на первом этапе проводятся квантово-химические расчеты, определяются природа электронно-возбужденных состояний и степень локализации энергии электронного возбуждения на отдельных связях молекулы, выявляются связи, прочность которых уменьшается в соответствующих электронных состояниях, т.е. потенциально возможен разрыв этих связей. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, выбираются заселенности связей P_{AB} между атомами A и B . Уменьшение P_{AB} при соответствующем электронном переходе указывает на ослабление связи $A–B$. На следующем этапе проводятся расчеты спектров возбужденных состояний с вариацией длин этих связей, что позволяет установить характер потенциальных кри-

вых молекулы в соответствующем возбужденном состоянии и определить фотодиссоциативные состояния молекулы.

В настоящей работе для квантово-химических расчетов электронной структуры, энергий и волновых функций был использован полумпирический метод ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией [5]. С использованием волновых функций, полученных методом ЧПДП, были вычислены матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия, константы скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов и заселенности химических связей (по Малликену [6]). Расчет констант скоростей интеркомбинационной конверсии k_{ISC} и внутренней конверсии k_{IC} проводился согласно [2].

Результаты экспериментальных исследований показали, что максимум полосы в электронном спектре поглощения гептана лежит на ~ 58000 см⁻¹, а полосы флуоресценции – на ~ 48000 см⁻¹, квантовый выход флуоресценции раствора гептана в зависимости от энергии возбуждения меняется от $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$ [7].

Следует признать, что непосредственное использование в квантово-химических расчетах параметризации [5] дает энергию $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода значительно короче наблюдаемого экспериментально [7]. В связи с этим было изменено значение параметров для атомов углерода с целью более адекватного описания спектров поглощения.

Для расчетов спектральных свойств молекулы гептана и исследования механизма фоторазрыва связей была выбрана модельная геометрия гептана. Все межатомные расстояния С–С были взяты одинаковыми и равными 1,53 Å, а межатомные расстояния длин связей С–Н – 1,11 Å.

Первую полосу поглощения образует $S_0 \rightarrow S_1$ -переход, как переход наиболее вероятный (значение силы осциллятора $f = 0,11$). Этот переход образован в основном электронной конфигурацией, орбитали

которой локализованы на центральном фрагменте молекулы (атомы C_3, C_4, C_5). В основном состоянии центральный фрагмент заряжен положительно, а боковые фрагменты – отрицательно (атомы C_1, C_2, C_6, C_7). Переход из основного состояния в первое синглетное возбужденное сопровождается переносом электронной плотности с атомов С и Н боковых фрагментов молекулы на центральный. Однако при этом происходит снижение заселенности связей С–С и С–Н центрального фрагмента (таблица).

Заселенности связей С–С и С–Н в молекуле гептана

Связь	Состояние	
	S_0	S_1
C_1-C_2	0,624	0,298
C_2-C_3	0,645	-0,044
C_3-C_4	0,643	-0,185
C_1-H_1	0,809	0,713
C_1-H_2	0,812	0,762
C_1-H_3	0,812	0,762
$C_2-H_{4,5}$	0,840	0,670
$C_3-H_{6,7}$	0,839	0,596
$C_4-H_{8,9}$	0,838	0,573

На рис. 1 приведены схема электронно-возбужденных состояний молекулы гептана, а также константы

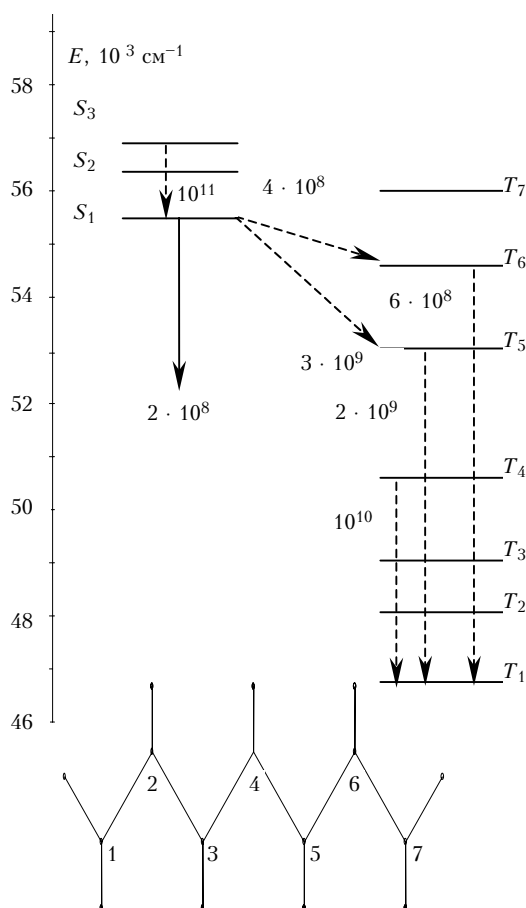


Рис. 1. Схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов (s^{-1}) в молекуле гептана (сплошная линия – радиационный распад, пунктирные линии – внутренняя и интеркомбинационная конверсия)

скоростей наиболее эффективных фотофизических процессов (числа у стрелок). Все электронно-возбужденные состояния являются состояниями $\sigma\sigma$ -типа. После поглощения молекулой кванта света и перехода ее в S_1 -состояние происходит дезактивация энергии преимущественно путем синглет-триплетной конверсии и радиационного распада (внутренняя конверсия $S_1 \rightarrow S_0$ мала). Заметим, что из путей дезактивации преобладает интеркомбинационная конверсия $S_1 \rightarrow T_5$ и $S_1 \rightarrow T_6$. Состояние T_5 образовано преимущественно электронной конфигурацией, характеризующейся электронным переходом с молекулярной орбитали, локализованной на центральном фрагменте молекулы, на орбиталь, локализованную преимущественно на боковых фрагментах молекулы, т.е. в переходе $S_1 \rightarrow T_5$ начальное и конечное состояния локализованы на разных фрагментах молекулы. Благодаря этому конверсия $S_1 \rightarrow T_5$ несколько больше, чем $S_1 \rightarrow T_6$. Рассчитанный квантовый выход флуоресценции равен 0,06.

Расчет заселенности связей С–С и С–Н молекулы показывает, что при возбуждении в S_1 -состояние наиболее сильно снижается прочность центральных связей C_3-C_4 и C_4-C_5 . Связи C_4-H_8 и C_4-H_9 , связанные с центральным атомом углерода, также ослабляются при возбуждении, однако не так сильно, как центральные С–С связи (см. таблицу).

Для установления вида потенциальных кривых в электронно-возбужденных состояниях были выполнены квантово-химические расчеты энергии состояния S_1 с варьированием длин центральных С–С и С–Н связей, ослабляемых при возбуждении. Потенциальные кривые основного состояния моделировались потенциалом Морзе [8], кривые электронно-возбужденных состояний были получены путем суммирования величины потенциальной энергии основного состояния и энергии электронного перехода в каждой точке оси абсцисс. При расчете потенциала Морзе использовались следующие экспериментальные данные. Для связи С–С: энергия разрыва связи $D_{C-C} = 352$ кДж·моль [9], частота колебаний связи $\nu = 1100$ cm^{-1} [10], равновесная длина связи $R_{C-C} = 1,53$ Å; для связи С–Н: энергия разрыва связи $D_{C-H} = 401$ кДж·моль [9], частота колебаний связи $\nu = 2900$ cm^{-1} [10], равновесная длина связи $R_{C-H} = 1,11$ Å.

Вид потенциальных кривых основного и первого возбужденного синглетных состояний при вариации длин связей С–С и С–Н (рис. 2) свидетельствует о том, что потенциальные кривые состояния S_1 в обоих случаях являются кривыми отталкивания. Причем для разрыва связей С–С необходимо преодолеть энергетический барьер, равный ~ 10000 cm^{-1} , тогда как для связей С–Н этот энергетический барьер выражен слабо.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в молекуле гептана наиболее вероятным является разрыв связей С–Н, связанных с центральным атомом углерода C_4 , протекающий по механизму прямой диссоциации. Фоторазрыв связей C_3-C_4 и C_4-C_5 маловероятен, поскольку величина

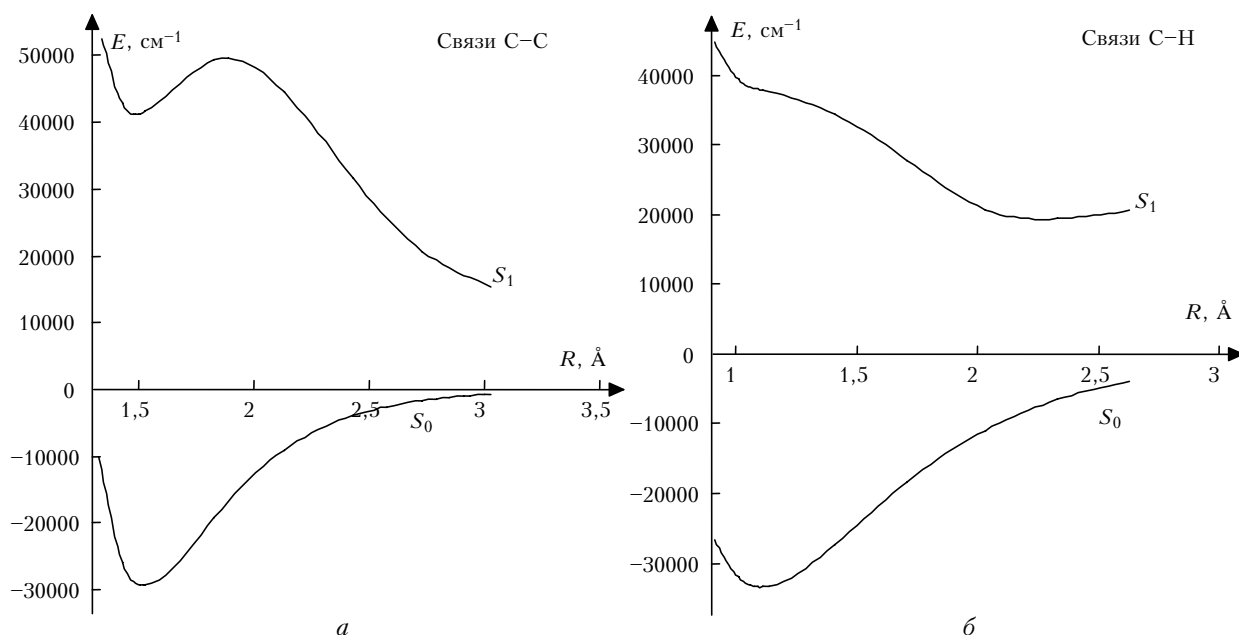


Рис. 2. Потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний гептана: *а* – связи C_3-C_4 , C_4-C_5 ; *б* – связи C_4-H_8 , C_4-H_9

энергетического барьера значительна. Можно предполагать, что в реальной ситуации имеет место конкуренция процесса радиационного распада с процессом разрыва связей C–H, приводящая к снижению квантового выхода флуоресценции по сравнению с рассчитанным нами значением.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору В.Я. Артюхову за полезные обсуждения и замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ, грант Е00-5.-0-142.

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К., Копылова Т.Н., Кузнецова Р.Т., Риб Н.Р., Соколова И.В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
3. Барлтроп Д., Коил Д. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 44 с.

4. Köhler G., Getoff N. Dependence on the wavelength of quantum yield of a bloom in some substituted of phenol // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 72. P. 2101–2107.
5. Артюхов В.Я., Галеева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96–100.
6. Malliken R.S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833–1840.
7. Rothman W., Hirayama F., Lipsky S. Fluorescence of saturated hydrocarbons. III. Effect of molecular structure // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1300–1317.
8. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.
9. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. 444 с.

S. V. Nikolaev. The quantum-chemical research of photolysis of heptane molecule.

The quantum-chemical research of an opportunity of photobreak of C–C and C–H bonds in heptane is carried out. It is shown, that the electronic excitation in S_1 state results in the strongest decrease of two central C–C bonds and C–H bonds connected to them. The photodissociative states are found. The potential curves of excited states are obtained. It is established, that the photobreak of C–C and C–H bonds is possible through the mechanism of direct dissociation in a singlet electronic excited state.