

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Титова Татьяна Юрьевна

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ

01.04.05 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Артюхов Виктор Яковлевич

Томск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	14
1.1 Флуоресцентные зонды – специальные молекулярные метки.....	14
1.1.1 Назначение, классификация и критерии выбора флуоресцентных зондов	14
1.1.2 Выбор и обоснование объектов исследования.....	16
1.2 Экспериментальные методики исследования спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул.....	22
1.2.1 Электронные состояния и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных органических соединений.....	22
1.2.2 Регистрация электронных спектров поглощения и флуоресценции	24
1.3 Квантово-химические методы расчета электронной структуры и физико-химических свойств молекул	27
1.3.1 Основные приближения для решения электронной молекулярной задачи. Уравнения Рутана	27
1.3.2 Сущность полуэмпирических и неэмпирических методов	30
1.3.3 Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Метод ЧПДП	31
1.3.4 Электронная корреляция и методы ее учета	35
1.3.4.1 Метод конфигурационного взаимодействия. Основные принципы	36
1.3.4.2 Теория возмущений Меллера–Плессе	37
1.3.4.3 Теория функционала плотности. Метод Кона–Шама	38
1.4 Поверхность потенциальной энергии многоатомной молекулы	39
1.5 Метод молекулярной механики и молекулярной динамики	41
1.6 Пакет программ GAMESS	42
1.7 Теоретический подход к исследованию межмолекулярных взаимодействий	43
1.7.1 Типы межмолекулярных взаимодействий и полярность растворителей	43
1.7.2 Моделирование окружения молекул	47
1.7.3 Распределение электростатического потенциала	51
2 СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАУРДАНА И ПРОДАНА	53
2.1 Спектрально-люминесцентные свойства продана	53
2.2 Спектрально-люминесцентные свойства лаурдана.....	66
Выводы по второй главе	82
3 СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛАУРДАНА И ПРОДАНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	83
3.1 Спектры флуоресценции лаурдана в различных растворителях	83
3.2 Результаты квантово-химических расчетов молекулы лаурдана	88

3.3 Вклад неспецифических (общих эффектов) и специфических взаимодействий в смещение полосы флуоресценции лаурдана	92
3.4 Спектрально-люминесцентные свойства лаурдана в бинарных смесях растворителей	94
3.5 Спектры флуоресценции продана в различных растворителях. Вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции	99
Выводы по третьей главе	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	125
ПРИЛОЖЕНИЕ В	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Со времени зарождения молекулярной спектроскопии существуют два взаимодополняющих направления изучения спектрально-люминесцентных свойств многоатомных органических соединений. Одно направление характеризуется исследованием мономолекулярных свойств. В этом случае предпринимаются меры по максимальному уменьшению взаимодействия исследуемого соединения с окружающей средой - разреженные пары в газовой фазе, «инертные» растворители, матрицы Шпольского и т.д. Однако в подавляющем числе случаев научных и прикладных исследований молекула находится в средах с межмолекулярным взаимодействием. В связи с этим обстоятельством сформировалась спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.

Одним из фундаментальных исследований органических молекул в области оптики и спектроскопии является установление взаимосвязи их фотофизических свойств с особенностями их электронного и структурного строения, межмолекулярных взаимодействий.

Флуоресцентные зонды – обширный класс органических соединений. Молекулярные зонды очень широко используются в различных научных исследованиях и имеют большое прикладное значение. С их помощью можно анализировать процессы, происходящие на молекулярном и субмолекулярном уровнях. Метод флуоресцентных зондов широко используется при решении ряда специфических задач, а также при исследовании нефлуоресцирующих или слабо флуоресцирующих веществ.

Флуоресцентные зонды широко используются в биофизических исследованиях, однако до последнего времени еще не нашли массового применения в практической медицине в форме новых диагностических методов. Между тем существенное, принципиальное отличие флуоресцентных зондов состоит в том, что традиционные методы лабораторного анализа, как правило, связаны с измерением количества молекул или клеток того или иного вида, тогда как флуоресцентные зонды способны сообщить информацию о физико-химическом состоянии молекул и клеток [1].

Ряд флуорофоров способны изменять свои флуоресцентные параметры при взаимодействии с биосубстратами. Параметры люминесценции флуоресцентных зондов меняются в зависимости от окружающей их среды. Благодаря использованию искусственных флуорофоров – флуоресцентных зондов – в методе флуоресцентной спектроскопии появляется возможность оценивания конформационного состояния белков,

физического состояния мембранных липидов непосредственно в ткани, процессов передачи энергии между молекулами, исследования молекулярных механизмов возникновения и развития патологических процессов, действия на организм биологически активных веществ и лекарственных препаратов [2, 3].

Для исследования фотофизических свойств молекул необходимо получить как можно более полную информацию о геометрической структуре (пространственном строении), дипольном моменте основного и возбужденного состояний, распределении электронной плотности (электронном строении), природе электронных состояний, спектрах поглощения и люминесценции, центрах взаимодействия с протонодонорным растворителем в основном и возбужденном состояниях, константах скоростях фотопроцессов и квантового выхода флуоресценции. Эти характеристики часто существенно зависят от способности молекулы к межмолекулярным взаимодействиям, поэтому необходимо знать как свойства самой молекулы, так и свойства растворителя.

Исследование органических материалов целесообразно проводить с использованием комплексного подхода, содержащего как теоретические, так и экспериментальные подходы. Полученные квантово-химические расчеты часто применяются для установления взаимосвязи спектров поглощения и флуоресценции с полученной структурой молекулы (возможными конформациями).

Цель работы и задачи исследования

Цель диссертационной работы: установление зависимости спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов от структуры, электронного строения и межмолекулярных взаимодействий при использовании экспериментальных подходов и теоретических методов исследования.

В работе поставлены следующие задачи:

1. экспериментально исследовать спектры поглощения и флуоресценции рассматриваемых молекул в гомогенных растворителях и бинарных смесях, провести анализ межмолекулярных взаимодействий и учета вклада общих эффектов растворителя и водородной связи;
2. освоить и применить квантово-химические методы расчета ЧПДП и TDDFT (в газовой фазе и в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM) для получения волновых функций, энергий молекулярных орбиталей и электронных состояний, распределения электронной плотности, определения протоноакцепторных центров взаимодействия;
3. оценить константы скорости фотопроцессов, квантовые выходы флуоресценции выбранных соединений.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы – флуоресцентные зонды, являющиеся производными нафталина: лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин) и продан (6-пропионил-2-диметиламинонафталин) (рисунок 1).

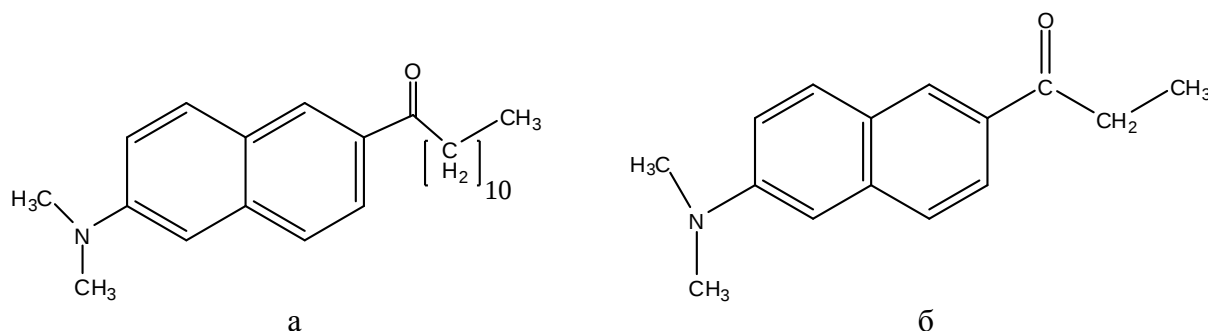


Рисунок 1 – Структурные формулы соединений лаурдана (а) и продана (б)

Молекулы обладают протонодонорными и протоноакцепторными свойствами. Данные флуоресцентные зонды широко используются в биохимических и биофизических исследованиях благодаря своей чувствительности к природе растворителя. Для них существует ряд экспериментальных и теоретических данных по положениям энергетических уровней, силам осциллятора электронных переходов и дипольным моментам [4-14]. Научный интерес к выбранным молекулам обусловлен аномально высоким сдвигом в спектрах флуоресценции при переходе от неполярного растворителя к полярному [13, 14]. Различие между выбранными соединениями заключается в том, что молекула лаурдана обладает длинным углеводородным «хвостиком». С ним связана способность молекулы избирательно располагаться в различных негомогенных структурах, а в некоторых случаях может «закручиваться» и препятствовать взаимодействию с молекулами растворителя [6].

Методы исследования

Решение задач, поставленных в работе, выполнялось с использованием теоретических (*ab initio* и полуэмпирических) и экспериментальных подходов исследования. Спектры флуоресценции исследуемых молекул в процессе экспериментального исследования регистрировались на установке СДЛ-2. Установка работает в режиме счёта фотонов. Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000.

При теоретическом изучении молекул были проведены квантово-химические расчеты, основанные на DFT и полуэмпирическом уровне. На полуэмпирическом уровне использовался метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП), метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [15]. *Ab initio*

расчеты имели следующую теоретическую базу: нестационарная теория функционала плотности (Time-Dependent density functional theory, TDDFT) (пакет программ GAMESS US) [16] используя гибридный функционал B3LYP [17] и базис атомных орбиталей TZV [18]; модель поляризованного континуума (polarizable continuum model in its integral equation formalism version (IEFPCM) [19] (пакет программ GAMESS US) [16].

Оптимизация геометрии выбранных молекул проводилась с использованием пакета программ Chem Office v.10.0 (включающий Chem3D Ultra 10.0 и ChemDraw Ultra 10.0), который позволяет моделировать и анализировать химические структуры. Для оптимизации также использовался метод DFT.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Спектры флуоресценции продана и лаурдана в гексане вследствие «нежесткой» структуры молекул формируются как наложение спектров плоской и неплоской (с поворотом диметиламино-группы) конформаций.
2. В структуре молекулы лаурдан в основном и флуоресцентном состояниях отсутствуют О-TICT и N-TICT конформации.
3. В величину смещения полосы флуоресценции лаурдана и продана в ряду растворителей изопропанол–этанол–метанол 65% вклада вносят общие эффекты растворителя, остальные 35% – водородные связи как специфические эффекты растворителя.

Достоверность защищаемых положений и других результатов определяется:

Достоверность первого положения подтверждается:

- соответствием экспериментальных данных с теоретическими результатами расчета исследования в растворителе гексан (отклонение не превышает 5 %);
- согласием с результатами расчетов других авторов [7, 20] с максимальным отклонением не более 3 %.

Достоверность второго защищаемого положения основано на том, что квантово-химические программы пакета GAMESS US являются стандартными теоретическими инструментами для оптимизации геометрии и учета влияния растворителя на спектрально-люминесцентные характеристики многоатомных органических молекул.

Содержание третьего положения подтверждается тем, что полученные энергии водородных связей составляют 22–25 кДж/моль для продана и 14–22 кДж/моль для лаурдана согласуются с результатами работы [21], в которой энергия образования водородных связей составляет 10–30 кДж/моль.

Для пакета квантово-химических программ на основе полуэмпирического метода достоверность полученных результатов по теоретическому определению квантового

выхода флуоресценции продана и лаурдана подтверждается проверенными в ходе многолетних исследований фотоники различных классов органических соединений методиками оценки констант скорости фотофизических процессов [15, 22].

Научная новизна защищаемых положений и других результатов работы:

Научная новизна первого защищаемого положения заключается в том, что для лаурдана и продана при исследовании спектрально-люминесцентных свойств учтена структурная нежесткость молекул как возможность вращения фрагментов зондов относительно друг друга. Проведена интерпретация электронных переходов, образующих спектр поглощения в области до 40000 см^{-1} . Интерпретирован спектр флуоресценции в неполярном растворителе с учетом поворота диметиламино-группы. Изучено влияние нежесткости структуры на дипольные моменты молекул. Для полученных структур рассчитаны константы скорости фотофизических процессов и теоретически оценен квантовый выход флуоресценции.

Поскольку одним из требований к флуоресцентным зондам является их многоцентровость, в работе дана количественная оценка центров специфической сольватации молекул лаурдана и продана с протонодонорным растворителем в основном и двух нижних возбужденных синглетных состояниях, определен вклад специфической сольватации в смещение полосы флуоресценции.

Научная новизна второго защищаемого положения состоит в том, что для молекулы лаурдан квантово-химическими расчетами на неэмпирическом уровне определены различные геометрические структуры молекулы в основном и возбужденном состояниях, соответствующие глобальному и локальным энергетическим минимумам. Для полученных структур рассмотрены положения энергетических уровней, идентифицированы орбитальная природа, положение эмиссионного состояния, отвечающая структуре молекулы лаурдана в спектрах флуоресценции. Оценены константы скорости фотофизических процессов и квантовые выходы флуоресценции полученных структур зонда. Определены значения дипольных моментов в S_0 и S_i состояниях продана и лаурдана в газовой фазе и в растворителях различной химической природы.

Научная новизна третьего защищаемого положения заключается в оценке вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции лаурдана и продана. Оценены параметры полярности, кислотности и основности растворителя Тритон X-100.

Научная значимость защищаемых положений и других результатов работы

Распространение использованного подхода к исследованию флуоресцентных зондов на другие классы соединений с нежесткой геометрической структурой способствует

нахождению структур с отклонениями фрагментов молекулы, вносящих вклад в спектры поглощения и флуоресценции.

Однозначно дан ответ на вопрос о существовании O-TICT и N-TICT конформации продана и лаурдана в основном и флуоресцентном состояниях.

Знание равновесной геометрии и возможных поворотов фрагментов в основном электронном состоянии молекул лаурдана и продана позволяет использовать их, например, как исходные структуры в более сложных квантово-химических расчетах или при изучении физико-химических характеристик структур с их участием (агрегатов, комплексов с растворителем и др.).

Модель с явным учетом растворителя позволяет исследовать вклады общих и специфических эффектов растворителя на спектрально-люминесцентные свойства комплекса молекулы с протонодонорным растворителем.

Полученные знания о спектрально-люминесцентных свойствах флуоресцентных зондов, имеющие как одинаковые (диметиламино-группа, нафталиновое кольцо, карбонильная группа), так и различные (длина углеводородной цепи) фрагменты, являются вкладом в спектроскопию межмолекулярных взаимодействий.

Практическая значимость результатов работы

Полученные знания о спектрально-люминесцентных свойствах органических соединений в растворах расширяют возможности прогнозирования молекулярных структур с заданными физико-химическими свойствами (например, коррекция положения полосы флуоресценции за счет протонодонорного растворителя).

Примененная в работе модель учета растворителя является полезным инструментом решения широкого круга медико-биологических и физико-химических проблем, связанных с возможностью образования водородной связи.

Проделанная работа позволила:

- количественно определить центры взаимодействия с протонодонорным растворителем;
- получить данные по продану и лаурдану для методологической основы решения медико-биологических и химических задач в виде спектров поглощения и флуоресценции и таблиц, содержащих спектральные характеристики зондов;
- предложить способ определения параметра полярности растворителей с использованием флуоресцентных зондов: продана и лаурдана;
- однозначно дать ответ об отсутствии в молекулах лаурдана и продана O-TICT и N-TICT конформации.

Использованный подход при определении геометрических структур с локальными и глобальным минимумами, а также при определении квантового выхода флуоресценции будут полезны специалистам, в область научных интересов которых входят исследование спектрально-люминесцентных свойств флуоресцентных зондов.

Возможно использование полученных при исследовании данных для создания теоретической базы, формирующей требования, необходимые при разработке флуоресцентных зондов. Работа представляет интерес в связи с развитием такого направления как нанофотоника супрамолекулярных структур, а также в связи с использованием в медицине флуоресцентных зондов для выявления факторов риска и контроля эффективности лечения некоторых заболеваний.

Внедрение результатов диссертации и рекомендации по их дальнейшему использованию

Результаты работы нашли отражение в лабораторном практикуме молекулярной спектроскопии, а также в учебном процессе Национального исследовательского Томского государственного университета в курсе лекций «Методы исследования строения атомов и молекул» (имеется акт внедрения Приложение А).

Результаты полученных исследований могут быть использованы организациями (СФТИ ТГУ, Центр фотохимии РАН), специализирующимися в области молекулярной спектроскопии, квантовой химии, фотофизики молекул, а также в учебном процессе.

Личный вклад

Основные результаты диссертационной работы получены лично автором, либо при непосредственном его участии.

Совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. В. Я. Артюховым была поставлена научная задача, проведено обсуждение полученных результатов.

Регистрация электронных спектров поглощения и флуоресценции выполнена совместно с к.ф.-м.н. Ю. П. Морозовой.

При участии к.ф.-м.н. О. М. Жарковой были освоены квантово-химические методы.

Связь с плановыми работами и возможность внедрения результатов работы

Работа выполнялась в рамках НИР № 2.3759.2011 «Спектроскопия, люминесценция, генерация лазерного излучения и фотопроцессы в молекулярных структурах на основе органических соединений», грантов РФФИ № 12-03-31408 «Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентных зондов (продана и лаурдана)», Президента РФ НШ- 512.2012.2 (2012–2013 гг.) и НШ-1305.2014.2 (2014–2015), Фонда некоммерческих программ Дмитрия Зимины «Династия» (2010–2011).

Апробация результатов исследования

Научные результаты и выводы были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: XLVI Международная научная конференция «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, 2008), XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (г. Уфа, 2008, г. Кемерово, 2009, Волгоград, 2010, г. Екатеринбург, 2011, г. Красноярск, 2012, г. Архангельск, 2013), The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Technologies (г. Томск, 2008), IX, X, XI International conference «Atomic and Molecular pulsed lasers» (г. Томск, 2009, 2011, 2013), XVII Рабочая группа "Аэрозоли Сибири" (г. Томск, 2010), Молодежной школы-конференции с международным участием «Лазеры и лазерные технологии» (г. Томск, 2010), VII Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных с элементами научной школы «Инноватика-2011» (г. Томск, 2011), XXIII, XXIV и XXV симпозиум «Современная химическая физика (г. Туапсе, 2011, 2012, 2013), The 3-rd International Symposium «Molecular photonics» (St.Petersburg, 2012), VIII, X Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2012, 2014» с международным участием (г. Томск, 2012, 2014), Международная молодежная конференция «Лазерная физика, наноструктуры, квантовая микроскопия» (г. Томск, 2012), XV Международная научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2014).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 28 работах: из них 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в список ВАК, 1 – в сборнике научных статей конференции, 14 – в сборниках научных трудов или материалов конференций, 8 – тезисы докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 196 наименования и приложений. Общий объем работы 130 страниц, в том числе 7 – приложения. Работа содержит 29 таблиц и 36 рисунков.

Основное содержание работы

Во **введении** обсуждается актуальность работы, выбранные объекты и методы исследования. Сформулированы цель и задачи исследования, защищаемые положения, достоверность и новизна полученных результатов, научная и практическая часть работы.

Отмечен вклад автора, апробация полученных результатов, связь с плановыми работами, структура диссертации.

Первая глава «Объекты и методы исследования» носит обзорно-аналитический характер.

В *параграфе 1.1* представлены общие сведения о флуоресцентных зондах. Кратко изложен метод флуоресцентной спектроскопии с применением искусственных флуорофоров. Обоснован выбор изучаемых соединений и их применение в современных исследованиях. В *параграфе 1.2* приведены общие закономерности фотопроцессов и их связь со спектрально-люминесцентными свойствами многоатомной молекулы. Описаны установки для регистрации спектров поглощения и флуоресценции, а также их технические возможности. Основные уравнения и приближения для решения электронной молекулярной задачи представлены в § 1.3. Подробно описывается квантово-химический метод ЧПДП со спектроскопической параметризацией. В *параграфе 1.4* кратко изложены сведения о поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы в определенном электронном состоянии, о её виде для структурно нежесткой молекулы. Метод молекулярной механики и метод молекулярной динамики, применяемые при проведении оптимизации геометрической структуры и определении возможных отклонений фрагментов при имитации молекулярного движения молекулы – описаны в § 1.5. Общая характеристика пакета программ для расчета и анализа электронной структуры атомов и молекул – GAMESS US - дана в *параграфе 1.6*. Обзор о межмолекулярных взаимодействиях, их классификации и влияния на спектры поглощения и флуоресценции на примере многоатомных молекул-зондов – рассмотрены в § 1.7. Там же приведена информация о параметрах растворителей, используемых в работе.

Вторая глава «Спектрально – люминесцентные свойства продана и лаурдана» посвящена экспериментальному и квантово-химическому исследованию электронных структур и переходов в спектрах поглощения и флуоресценции молекул продана и лаурдана в неполярном растворителе-гексане. Приведены результаты расчета для структур молекул с использованием метода ЧПДП и результаты, полученные методом TDDFT для газовой и конденсированной фазы. Исследованы фотофизические процессы для выбранных объектов исследования. Приведена общая схема фотофизических процессов. Описаны фотофизические процессы для исследуемых молекул. Оценены центры взаимодействия с протонодонорным растворителем на основе распределения электронной плотности и метода МЭСП.

Поскольку смещения полос поглощения и флуоресценции растворенной молекулы являются чувствительным критерием свойств её ближайшего окружения – необходимо

изучение спектральных свойств молекул в растворителях различной химической природы.

Глава 3 «Спектральные свойства лаурдана и продана в различных растворителях» посвящена исследованию экспериментальных полос флуоресценции в растворителях различной химической природы и квантово-химическим расчетам в рамках поляризационного континуума в рамках метода TDDFT/B3LYP. Рассмотрены межмолекулярные взаимодействия между исследуемыми зондами и растворителями различной химической природы. Оценен вклад общих и специфических эффектов растворителя в смещение полос флуоресценции.

В **Заключении** представлены основные результаты и обобщенные выводы работы.

1 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Флуоресцентные зонды – специальные молекулярные метки

1.1.1 Назначение, классификация и критерии выбора флуоресцентных зондов

В большинстве научных и прикладных исследований молекула находится в средах с межмолекулярным взаимодействием. На этом основании со временем сформировалась спектроскопия межмолекулярных взаимодействий (ММВ). В то же время многие соединения (особенно биомолекулы и молекулярные агрегаты) имеют сложные, плохо интерпретируемые (а значит, и мало информативные) спектры поглощения и практически не флуоресцируют. Для исследования физико-химических свойств таких соединений и систем был предложен метод флуоресцентных зондов, в котором применяются искусственные флуорофоры – специально синтезированные вещества, имеющие специфический спектр флуоресценции либо в свободном состоянии, либо при связывании с тем или иным объектом исследования. Флуоресценция таких веществ (зондов), как правило, обладает высоким значением квантового выхода и времени жизни [2].

Согласно своему названию, флуоресцентный зонд (ФЗ), являющийся химически чистым веществом и состоящим из одинаковых молекул [1], имеет целью передавать исследователю информацию о среде, в которой он находится, по изменению флуоресцентных свойств. В некоторых случаях зонд реагирует не на присутствие какого-то отдельного химического вещества, а изменение физических параметров среды, в которую он внедрен (температура, полярность, вязкость). Важным примером являются сольватохромные и сольватофлуорохромные красители (ФК) – соединения, меняющие цвет флуоресценции в зависимости от полярности окружения [23].

Система зонд - растворитель имеет межмолекулярные взаимодействия, многие из которых существенно отражаются на параметрах флуоресценции. В процессе растворения в воде (или в других растворителях), молекулы зонда могут переходить в различные формы комплексов. Одни молекулы зонда растворяются и находятся в виде мономеров, в то же время другие образуют димеры, тримеры или микрокристаллы. Мономерные молекулы в свою очередь принимают различные конформации. Хромофорные группы зондов ($C=O$) обычно имеют довольно небольшой размер – не намного больше, чем размер молекул окружающего растворителя. Поэтому около зонда находится некий ансамбль из нескольких молекул растворителя, которые его образуют. Поскольку ФЗ может находиться в различных пространственных конформациях, то возможны различные варианты формы такого ансамбля. В итоге молекулы зонда оказываются в различном сольватном окружении.

Имеют место требования к флуоресцирующему хромофору, которые накладывают ограничения на применимость метода флуоресцентного зондирования. При выборе зонда исследователю следует убедиться в том, что область поглощения выбранного хромофора не перекрывается с областями поглощения компонентов изучаемого биосубстрата, при этом не должно происходить никакого влияния на свойства самого биообъекта со стороны ФЗ. Необходимым условием является различие в параметрах флуоресценции для свободного и связанного зонда, а также соблюдение условий передачи энергии возбуждения в донорно-акцепторной паре.

В настоящее время насчитывается не менее 200 соединений - флуоресцентных зондов, которые условно делятся на три группы в зависимости от величины дипольного момента и наличия заряженных частиц. Для групп будет наблюдаться различное расположение зонда в субстрате: гидрофобные и амфифильные зонды будут различно локализовываться на поверхности раздела биосубстрат-растворитель. Основываясь на этом, происходит отбор необходимых молекул-зондов в зависимости от цели и объекта исследования. Важно отметить, что при использовании в биологии и биофизике ФЗ подбираются таким образом, чтобы они имели возможность связываться с белками в наиболее активных центрах.

Одним из наиболее важных предпосылок чувствительности зонда к окружению является его применение для изучения биологических структур (мембраны, белки, иные компоненты клетки) [1], с которыми ФЗ связывается нековалентными связями.

Интенсивность и время жизни флуоресценции зонда характеризуют подвижность сольватной оболочки, поляризация флуоресценции – вращательную подвижность, ориентацию и вязкость микроокружения зонда.

По эффективности переноса энергии от зонда-донора к зонду-акцептору, находящихся по разные стороны от биологической мембраны, решается задача о нахождении её толщины.

Флуоресцентные методы, с использованием зондов, позволяют решить ряд задач клинической диагностики (флуоресцентная эндоскопия), экологического контроля и физико-химического анализа [2]. Определение структурно-функциональных характеристик биологических мембран может служить информативным показателем различных физиологических и патологических состояний организма [2].

В [3] с помощью флуоресцентных зондов изучались биофизические параметры мембран эритроцитов у детей с бронхолегочной дисплазией в стадии хронической болезни. Изменение физического состояния липидного бислоя мембран эритроцитов оценивали с помощью липофильных флуоресцентных зондов. В [24] проведены

исследования по анализу гетерогенности клеточной мембраны с различными свойствами, такими как содержание воды и холестерина.

В течение последних лет ФЗ стали незаменимыми средствами исследования живых клеток, обогатив клеточную биологию новыми быстрыми и точными методами количественного анализа [25, 26].

1.1.2 Выбор и обоснование объектов исследования

В настоящее время известно достаточно большое число соединений, которые применяются в качестве ФЗ. Среди них: 1-анилинонафталин-8-сульфонат (1,8-АНС), пирен, перилен, 4-(*n*-диметиламиностирил)-*N*-метилпиридиния (ДСМ), толуинонафталин сульфонат (ТНС), *n*-толуолсульфонат 4-(*n*-диметиламиностирил)-1-гексилпиридиния (ДСП), пирен, дифенилгексатриен (ДФГ), 3-метоксибензантрон (МБА), Auramine O, 4-диметиламинохалкон (ДМХ), 6-додеканоил-2-диметиламинонафталин (ЛАУРДАН / LAURDAN), 6-пропинил-2-диметиламинонафталин (ПРОДАН / PRODAN), 2-диметиламинонафталин (ДАН / DAN), перилен и др.

При выборе объектов исследования для диссертационной работы из количества известных ФЗ было замечено, что в России наиболее известна молекула - зонд – ДМХ [27, 28]. За рубежом в настоящее время наиболее изучаемые и применяемые в биофизических и биохимических исследованиях – молекулы ЛАУРДАН (рисунок 2) и ПРОДАН (рисунок 3). Последние впервые были синтезированы Вебером в 1979 году [29].

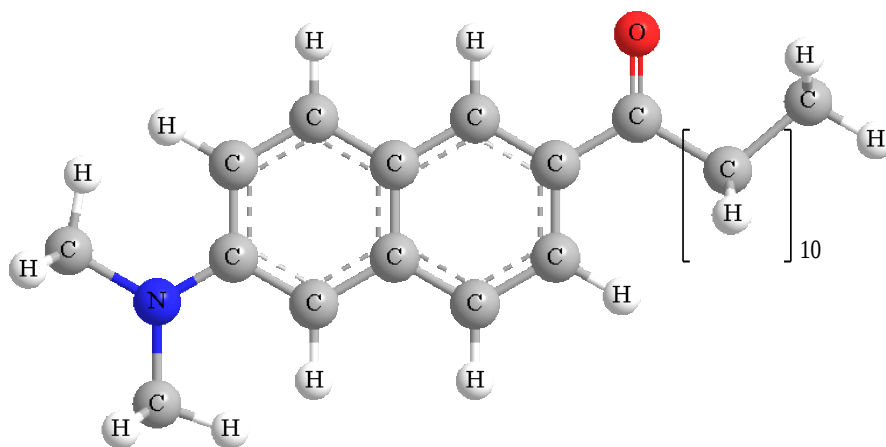


Рисунок 2 – Структура молекулы ЛАУРДАН

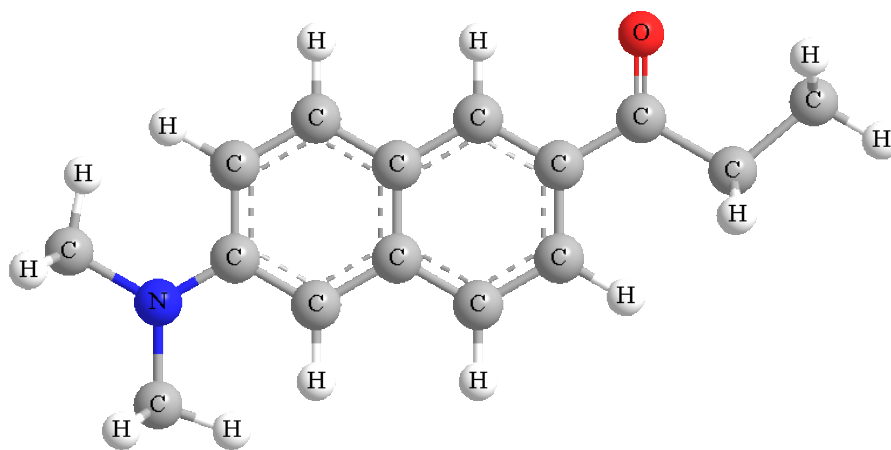


Рисунок 3 – Структура молекулы ПРОДАН

Поскольку в публикациях существуют различные способы написания аббревиатур 6-додеканоил-2-диметиламинонафталина и 6-пропинил-2-диметиламинонафталина, то в силу наилучшего восприятия, по мнению автора, исследуемые объекты будут указываться малыми прописными как лаурдан и продан. Эти молекулы в своей основе являются производными нафталина. Молекула лаурдан имеет более длинную углеводородную часть, что способствует избирательности в расположении в неомогенных структурах, что играет немаловажную роль при использовании её в качестве люминесцирующего зонда [30]. Несмотря на наличие такой углеводородной части, жестко связанный ароматический остов может ориентироваться под углом 60° к поверхности мембраны при её изучении [31].

Исследования свойств молекул продан и лаурдан начинаются с 80-х годов и продолжаются по настоящее время (American Chemical Society (1979), Journal of Fluor. (1991, 1998, 2001, 2006, 2011), J.R. Lakowicz Principles of fluorescence spectroscopy (1999), Biophysical Journal (2005, 2009), J. Phys. Chem. (1989, 1992), J. Phys. Chem. B (2006-2009, 2013), J. Mol. Structure (2006), J. Mol. Structure (Theochem) (2001), J. Phys. Chem. A (1998, 2010), Журнал прикладной спектроскопии (2002, 2005, 2009), Chemical Physics (2005), Z. Naturforsch (2003), Spectrochimica Acta. A. (2007, 2009, 2013), Известия Вузов. Физика (2006, 2008, 2011, 2012), Journal of Photochemistry and Photobiology A (2007)). Интерес к выбранным молекулам объясняется экстремально-большим сдвигом в спектрах флуоресценции и большим изменением величины квантового выхода флуоресценции при смене полярности растворителя [29, 32-36]. Практическое применение изучаемых зондов связано с их многоцентровостью к образованию комплексов с растворителями [33].

Для выбранных молекул существуют данные по положениям энергетических уровней, сил осциллятора и дипольных моментов, полученные на основе экспериментальных и теоретических методов [4-11, 37, 38]. При этом теоретические

работы по исследованию свойств лаурдана, как правило, выполнены в рамках полуэмпирических методов [11, 39, 40].

Приводимые величины дипольных моментов лаурдана в различных источниках варьируются в интервале 3.76–5 D для основного и 7.6–19.8 D для возбужденного состояний [6, 11, 20]. В [29] для молекулы продан при переходе из основного состояния в возбужденное отмечается изменение дипольного момента на величину 20 D. Такие значения являются существенными при относительно небольшом основном фрагменте (нафталиновый цикл). Значительное изменение дипольных моментов и структура сольватной оболочки оказывают влияние на сдвиги в спектрах поглощения и флуоресценции. Balter и соавторы [41] отмечали что нижнее возбужденное состояние продана в циклогексане является $\pi\pi^*$ - типа.

Известно, что молекула лаурдана чувствительна к полярности окружения (уровню гидратации) [42]. В растворах с высокой полярностью наблюдается значительный длинноволновый сдвиг спектра флуоресценции лаурдана. Это обусловлено процессами дипольной релаксации молекул растворителя. Изменения в спектрах флуоресценции лаурдана были охарактеризованы величиной обобщенной поляризации (GP). В обоих типах липосом увеличение концентрации фибриллярного лизоцима привело к возрастанию GP. Полученные данные свидетельствуют о том, что амилоидные фибриллы вызывают уменьшение полярности на границе раздела липидный бислой-вода, где расположены молекулы лаурдана [42]. Чувствительность лаурдана и продана к окружению была использована при исследованиях изменения полярности в синтетических бислоях, мицеллах, и природных мембранах [13]. Благодаря своей чувствительности и различным пространственным локализациям в бислое, лаурдан и продан используются для изучения структурных изменений, связанных с модификацией концентрации воды в различных местах мембран [13].

В спектре излучения лаурдана с увеличением полярности растворителя наблюдается смещение в красную область (максимум излучения лаурдана в додекане составляет 380 нм, в диметилсульфоксиде - 460 нм, в метаноле 490 нм) [13]. Влияние полярного растворителя на процессы поглощения и испускания в [37] объяснено с точки зрения перестройки молекул растворителя вокруг растворенного вещества в основном и возбужденном состояниях. В [7] спектр люминесценции лаурдана в глицерине состоит из двух полос с максимумами при 425 и 500 нм. Самое большое красное смещение (около 10 нм) наблюдается при низкой температуре. Указывается, что необходимо учитывать кручения функциональной группы $N(CH_3)_2$. Для лаурдана в глицерине [6] при повышенной температуре ($T = 75^\circ C$) наблюдается свечение, обусловленное

длинноволновой компонентой ($\lambda_{\max} = 475$ нм). При пониженной температуре ($T = -15^{\circ}\text{C}$) максимально высвечивается коротковолновая компонента с максимумом на $\lambda_{\max} = 420\text{--}425$ нм, вклад длинноволновой компоненты в 3 раза меньше относительно коротковолновой. В работах [6, 43] показано, что флуоресценция лаурдана в фосфолипидных бислоях двухполосная. При комнатной температуре ($T = 25^{\circ}\text{C}$) максимум свечения принадлежит, в основном, коротковолновой полосе ($\lambda = 450$ нм), а уже при $T = 50^{\circ}\text{C}$ наблюдается длинноволновая полоса ($\lambda = 475$ нм).

В ряде работ [6, 38] отмечалось, что лаурдан в полярных средах - неомогенная спектроскопическая среда, для которой закон затухания флуоресценции не является моноэкспоненциальным, но причина этого не выяснена. Исследование затухания флуоресценции в смесях метилциклогексан+этанол показало наличие двух зарядопереносных состояний фотовозбужденного лаурдана [39].

Для продана имеются данные о значительных спектральных сдвигах в спектрах поглощения и излучения молекулы в зависимости от параметров растворителя [2, 12, 44, 45]. Продан имеет широкий спектр излучения с существенным сдвигом (~ 130 нм) своего максимума при переходе от в циклогексана (401 нм) к воде (531 нм) [14].

Исследованы флуоресцентные спектральные особенности продана и лаурдана в фосфолипидных везикулах различных фазовых состояний. Спектры флуоресценции лаурдана и продана были изучены в DPPC (дипальмитоилфосфатидилхолиновых) везикулах, которые показывают голубую составляющую в гелевой фазе при 440 нм и зеленую составляющую в жидкой кристаллической фазе при 490 нм. Таким образом, для обеих молекул флуоресценция зависит от фазового состояния [46]. Отметим, что у лаурдана зеленая составляющая проявляется менее четко, относительно составляющей для продана. В работе [42] рассматривается спектральная гетерогенность раствора лаурдана в глицерине при высоких концентрациях лаурдана, при которых отмечается возможность образования мицелл.

Молекула продан образует агрегаты в воде. В водном растворе для продана наблюдается двухэкспоненциальная кривая затухания. Времени жизни флуоресценции соответствуют 2.27 и 0.65 нс [34]. Поведение продана изучалось в однородных средах и в однослойных везикулах (LUVs) фосфолипида 1,2-di-oleoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine (DOPC), используя поглощение, излучение, деполяризацию и метод с временным разрешением спектроскопии [34].

Необходимо учитывать, что обе молекулы обладают нежесткостью структуры [9, 10, 47, 48], и, следовательно, возможные конформации зондов должны определять структуру спектра. Учет нежесткости структуры флуоресцентных зондов необходим и при

определении дипольных моментов молекул. Большинство исследователей полагают, что геометрия молекул продана и лаурдана в основном и возбужденном состояниях, соответствующая глобальному энергетическому минимуму – «плоская». Но при этом возможны конформации зондов, соответствующие ортогональным положениям диметиламино и пропионильной (додеканоильной) групп зондов. Исключение составила работа [11], в которой в рамках РМЗ метода показано, что лаурдан в основном состоянии имеет минимум энергии при угле поворота диметиламиногруппы в 25° , а возбужденном – при -12.5° .

В работе [47] проводилась интерпретация спектра поглощения продана методами ZINDO, AM1 и DFT без учета растворителя и в рамках метода TD/B3LYP/IEFPCM. Расчеты были выполнены для «плоской» структуры зонда. Там же были рассчитаны методами AM1 и DFT значения дипольных моментов и энергия для плоской структуры, для структур с различными вращениями групп (диметиламино, пропионильной, диметиламино и пропионильной), с учетом деформации ароматического кольца (в том числе в совокупности с диметиламино закручиванием). В [49, 50] молекула продана была рассмотрена в фосфолипидных модельных системах для исследования природы липидных доменов, а в [51] изучение молекулы проведено в различных обратных мицеллярных средах.

Для продана несмотря на карбонильную группу, квантовый выход флуоресценции в полярных растворителях близок к единице [52]. В спектре флуоресценции продана при связывании его с бычьим сывороточным альбумином наблюдается смещение в сторону коротких длин волн. Отмечается возрастание квантового выхода продана при присоединении его гидрофобной части белка [29].

Продан и лаурдан являются молекулами, способными к образованию как LE (local-excited), так и TICT (twisted internal charge transfer)-состояний. Переход молекул в TICT-состояния из возбужденного LE состояния служит причиной изменения конфигурации молекулы на более устойчивую, которая соответствует минимуму энергии [6]. В [6] отмечается одновременное существование и конкуренция этих состояний. Отмечается, что переход конфигурации из LE в TICT происходит с сильным изменением спектра люминесценции. Для LE состояния наблюдается более синий спектр и меньшее время жизни, тогда как для TICT состояния высвечиваются в более длинноволновой области с более длительными временами. Там же, в [6], установлено, что при температурах, приводящих к переориентации метиловых групп молекулы лаурдана, при любом возбуждении наблюдается свечение в основном длинноволновом TICT состоянии.

В [7] отмечается, что в основном и возбужденном состояниях лаурдан представляет одновременно набор различных конформационных форм. Четко выраженные конформационные компоненты LE и CT состояний. Наличие различных конформационных форм является результатом физико-химических свойств молекул лаурдана, т.е. его способность создавать конформационные структуры, обладающие разными углами скручивания. LE и CT-состояния лаурдана довольно устойчивы во времени и имеют свои собственные электронные спектры поглощения и излучения. [7].

Результаты показывают, что в жидкокристаллической фазе доминирующей является CT в то время как в геле-состоянии мембраны доминирует излучение от локально возбужденного (LE) состояния [53]. В результате внутримолекулярного переноса заряда (ICT) происходит увеличение молекулярного дипольного момента возбужденного состояния [53]. Там же показано, что, скорее всего, продан в возбужденном состоянии излучает из плоской структуры (PICT). Теоретические расчеты показывают плоскую структуру в основном состоянии [9, 54], но разнообразие экспериментальных и теоретических данных не установило: из плоской (PICT) или витой (TICT) структуры происходит излучение [37]. Rollinson и Drickamer [55] полагают, что продан излучает из CT состояния в полярных растворителях, но из локально возбужденного LE в неполярных растворителях.

Молекула имеет как донорную (диметиламино) так и акцепторную (пропионильная) группы, которые при кручении могут приводить к увеличению дипольного момента [37].

Существует несколько точек зрения на природу флуоресцентного состояния лаурдана и продан. Одна из них базируется на структурной нежесткости молекул, т.е. на существовании нескольких конформаций молекулы, проявляющихся в её спектрах поглощения и флуоресценции [11, 56]. В [11, 57] обсуждается только N-TICT конформация зонда лаурдана (поворот диметиламино группы на 90°). O-TICT конформация зонда (поворот додеканоильной группы на 90°) в известной литературе не обсуждается. Но для родственной молекулы зонда-продана поворот пропионильной группы рассматривается в ряде работ [47, 58-60]. Другая точка зрения на природу флуоресцентного состояния-проявление в спектре флуоресценции молекулы локально возбужденного LE-состояния и состояния с переносом заряда CT. Однако, по нашему мнению и авторов [11] этот термин является условным и применим только для очень низких температур. Выяснение природы флуоресцентного состояния невозможно без рассмотрения электронно-возбужденных состояний, проявляющихся в спектрах поглощения молекул, геометрии основного и возбужденного состояния зондов, дипольных моментов в S_0 и S_1 состояниях, констант скоростей фото процессов, а также

выяснения центров специфической сольватации молекул. В некоторых работах зарубежных учёных говорится об исследовании фотофизических характеристик зондов, но под «фотофизическими параметрами» коллеги понимают энергию, природу и силу осциллятора электронного перехода, дипольные моменты в S_0 и S_1 состояниях, не рассматривая при этом распределение электронной плотности на атомах и связях и оценку констант скорости излучательных и безызлучательных процессов.

1.2 Экспериментальные методики исследования спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул

1.2.1 Электронные состояния и спектрально-люминесцентные свойства многоатомных органических соединений

Фотоникой органических соединений (красителей), по предложению Н.А. Теренина, называется совокупность фотофизических и фотохимических процессов, происходящие после поглощения кванта света в данных соединениях [61]. На рисунке 4 представлена общая схема электронных состояний и фотофизических процессов в многоатомной молекуле.

Фотофизические свойства фотостабильных органических соединений определяются фотофизическими процессами [62-64]. Электронные переходы в многоатомных органических молекулах подразделяются на радиационные (оптические, излучательные) и безызлучательные. Характерной чертой радиационных переходов является поглощение или излучение молекулой кванта света (фотона). Поглощение является вынужденным процессом и инициируется взаимодействием молекулы с возбуждающим электромагнитным полем (процессы 1, 8, 9 на рисунке 4). Излучение может быть как вынужденным, так и спонтанным процессом. Спонтанный процесс излучения квантов света молекулами называется люминесценцией (процессы 2, 3, 10 на рисунке 4). Люминесценция из синглетных состояний называется флуоресценцией, а из триплетных – фосфоресценцией.

Наиболее важными для люминесценции молекул являются самые нижние возбужденные электронные состояния S_1 и T_1 . Анализ экспериментальных данных по поглощению и люминесценции молекул позволил М. Каша в 1950 г. [65] сформулировать следующее правило: в многоатомных молекулах, находящихся в конденсированной фазе, люминесценция наблюдается только из состояний S_1 и T_1 независимо от того, какое состояние первоначально возбуждается. Отсюда сразу следует вывод, что при возбуждении в более высокие электронные состояния должен реализовываться какой-либо механизм безызлучательных переходов между возбужденными электронными состояниями. Такие механизмы действительно установлены, и в многоатомных

органических молекулах безызлучательные фотофизические процессы влияют на формирование спектрально-люминесцентных свойств этих соединений [66].

При рассмотрении внутримолекулярных взаимодействий учитывают взаимодействия, приводящие к безызлучательным механизмам преобразования (конверсии, релаксации) электронной энергии возбуждения. Таким механизмом является внутренняя конверсия - безызлучательный переход между разными электронными состояниями с одинаковой мультиплетностью ($S_i \rightarrow S_f$, $T_i \rightarrow T_f$) [67]. Безызлучательный электронный переход между электронными состояниями разной мультиплетности ($S_i \rightarrow T_f$, $T_i \rightarrow S_f$) называют интеркомбинационной конверсией (intercombination conversion, intersystem crossing, синглет-триплетной конверсией) [68, 69, 70], которая, согласно правилу Ермолаева-Свешниковой, в конденсированной фазе в фотоустойчивых молекулах является основным каналом безызлучательной дезактивации.

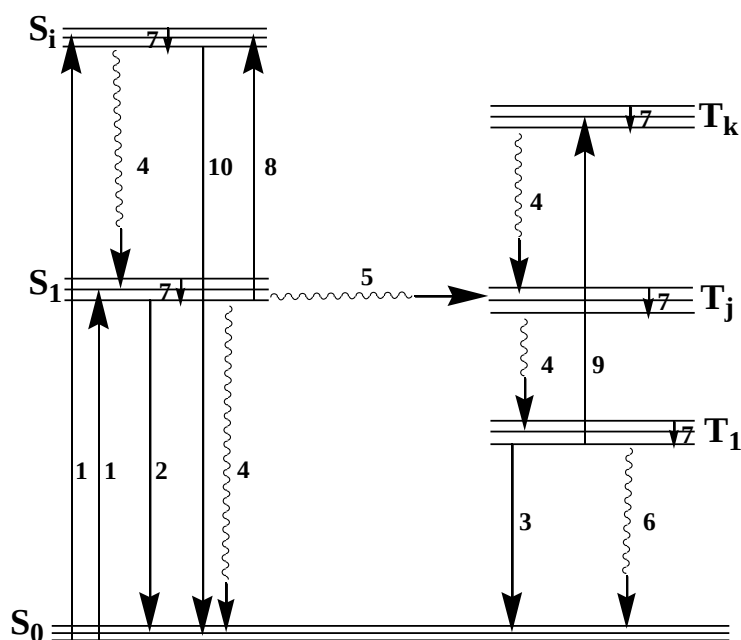


Рисунок 4 –Схема фотофизических процессов в многоатомной молекуле: 1–поглощение; 2–флуоресценция; 3–фосфоресценция; 4–внутренняя конверсия; 5–синглет-триплетная конверсия; 6– $T_1 \rightarrow S_0$ конверсия; 7–колебательная релаксация; 8– $S_1 \rightarrow S_i$ поглощение; 9– $T_1 \rightarrow T_k$ поглощение; 10–люминесценция из высших электронных состояний

Вероятность фотопроцесса характеризуется константой скорости, которая определяется числом переходов в единицу времени (обычно, в секунду). Квантовый выход люминесценции определяется как отношение числа излученных квантов света (фотонов) к числу поглощенных фотонов. Квантовый выход флуоресценции синглетных состояний при их прямом оптическом заселении определяется выражением:

$$\varphi_f = k_r / k_d, \quad (1)$$

где k_r – константа скорости радиационного излучения. k_d – константа скорости дезактивации электронного состояния:

$$k_d = k_r + k_{ic} + k_{ST}; \quad (2)$$

где k_{ic} – константа скорости внутренней конверсии; k_{ST} – константа скорости интеркомбинационной конверсии. В общем случае все слагаемые в правой части выражения (2) сами являются суммами констант скоростей соответствующих фотопроцессов с участием данного электронного состояния. По аналогии с квантовым выходом флуоресценции можно определить квантовый выход для других типов фотопроцессов. Например, квантовый выход триплетных состояний для данного синглетного состояния

$$\varphi_{ST} = k_{ST} / k_d. \quad (3)$$

При таком определении квантовый выход фотопроцесса – это доля его участия в дезактивации возбужденного состояния. В случае неоптического заселения возбужденного состояния можно также использовать выражение (1). Однако, при этом нужно учесть вероятность заселения данного состояния. Например, для триплетного состояния T_1 обычно правую часть выражения (1) умножают на квантовый выход триплетов из состояния S_1 (или другой множитель, характеризующий заселение триплетного состояния). Величина обратная k_d называется естественным (истинным) временем жизни возбужденного электронного состояния

$$\tau_f = 1 / k_d. \quad (4)$$

При изучении спектрально-люминесцентных свойств выбранных соединений использовался комплексный подход, т.е. проводилось совместное экспериментальное (спектры поглощения и флуоресценции) и теоретическое исследование (квантово-химические методы) [22, 71].

1.2.2 Регистрация электронных спектров поглощения и флуоресценции

Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000 (производитель Varian (Австралия)). Данный спектрофотометр предназначен для измерения оптических характеристик материалов. Источник возбуждения: лампа дейтериевая.

Технические характеристики:

– спектральный диапазон: 200–3300 нм;

- точность установки длины волны: ± 0.08 нм (УФ, видимая область), ± 0.20 нм (ближняя ИК область до 1700 нм), ± 0.40 нм (ближняя ИК область 1700–3000 нм);
- динамический диапазон чувствительности по оптической плотности: 0.001–3 D (точность в определении оптической плотности составляет 0.00025);
- ширина щели: программируемая, от 0.01 нм до 5.00 нм с шагом 0.01 нм (УФ-Вид) [72].

Программное обеспечение прибора направлено на возможность многократного сканирования спектра в необходимом диапазоне, проведении сглаживания спектра, вычислении производных спектрофотометрии до четвертого порядка, логарифмирования и нормирования спектра [72]. Все наблюдения производились при комнатной температуре.

Из спектра поглощения можно определить спектроскопическую величину-пропускание раствора, которая является отношением величины потока, вышедшего из слоя, к падающему:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (5)$$

Логарифм обратной величины $\frac{1}{T}$ называют оптической плотностью D слоя:

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (6)$$

Обычное уравнение Бугера–Ламберта–Бера имеет вид:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-kl}, \quad (7)$$

где k – молекулярный коэффициент поглощения, l – толщина слоя. Используемая в работе толщина поглощающего слоя – 1 см.

Переходя к десятичному логарифму и проведя необходимые подстановки [61], получаем:

$$\varepsilon = \frac{D}{Cl}, \quad (8)$$

где C – концентрация молекул [моль/л], ε – коэффициент экстинкции.

Сила осциллятора электронного перехода определялась в соответствии с [61, 71, 73]:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (9)$$

здесь $\varepsilon(\nu)$ – значение экстинкции с волновым числом ν [см⁻¹].

Уравнение (9) позволяет провести сравнение силы осциллятора перехода, полученной квантово-химическими методами исследования с величиной, полученной экспериментально.

Флуоресценция происходит из равновесного возбужденного состояния. Каждая полоса поглощения состояния S_1 соответствует полосе флуоресценции. Вид спектра возбуждения не зависит от длины волны, на которой проводят измерение флуоресценции. Как показывает эксперимент, спектры поглощения и возбуждения могут всё же отличаться в связи с различием химических и физических свойств молекул для основного и возбужденного состояний.

Величина Стоксова сдвига, которая характеризует спектрально-люминесцентные свойства молекулы, вычисляется по формуле:

$$\Delta\nu = \nu_{\max}^{\text{пол}} - \nu_{\max}^{\text{фл}}. \quad (10)$$

Данная величина определяет долю энергии, переходящую в тепло за время перехода из флуоресцентного в основное состояние молекулы.

Спектры флуоресценции регистрировались на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2, созданная под руководством инженера Б.В. Королёва на кафедре оптики и спектроскопии [72]. Установка СДЛ-2 применяется для наблюдения спектров без оценки значений интенсивности в единицах физических величин с нормированной точностью. Измерение интенсивности флуоресценции происходит в относительных единицах. В люминесцентных измерениях используется метод счёта фотонов [74]. Установка СДЛ-2, выполненная по блочному принципу, предназначена для исследования спектров возбуждения и излучения люминесценции в диапазоне от 200 до 800 нм. Источники возбуждения: дейтериевая и галогенная Н1 лампы. Для возбуждения спектров флуоресценции также использовалась лампа «HAMAMATSU», имеющая широкий рабочий диапазон (2300–4200 Å). Все наблюдения производились при комнатной температуре. Используемая рабочая толщина слоя – 1 см.

Имеющееся у установки программное обеспечение позволяет проводить многократное сканирование спектра в заданном интервале [72]; вычислять первую и вторую (которая позволяет выделять компоненты полосы, неразрешимые в исходном спектре) производную спектра флуоресценции [75]; интегральную интенсивность полосы флуоресценции. Также предусмотрена коррекция спектра.

Скорость сканирования изменяется в пределах 0.2–10 анг/с. Данные эксперимента предоставляются в графической форме. Помимо этого обеспечение установки позволяет исследовать спектры в совмещенном масштабе [72]. Методика получения спектров флуоресценции удовлетворяет необходимым требованиям стандартизации

предоставлений данных [76]. Величина напряжения на ФЭУ занимает диапазон от 1900 до 2100В для фиксирования даже слабой флуоресценции исследуемого соединения. Длина волны возбуждения 340–400 нм. В определении интенсивности полосы флуоресценции в области до 1000 отн. ед. отклонение составляет ± 25 отн.ед. (3%). При определении в интервале 1000–100000 отн. ед. оно составляет ± 6000 отн. ед. (6%) [72].

В ходе экспериментальной части исследование проводилось как для гомогенных растворителей (гексан, тритон, этанол и др.), так и для бинарных смесей (циклогексан+изопропанол, циклогексан+этилацетат, циклогексан+ацетон).

В работе используемые вещества и растворители относились к следующим степеням чистоты: лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинафталин) и продан (6-пропионил-2-диметиламинафталин) (Fluka), гексан (ч.д.а.), тритон (ч.д.а.), изопропанол (х.ч.), этилацетат (ч.д.а.), ацетон (ос.ч). Чистота этанола контролировалась по спектрам флуоресценции. Взвешивание образцов производилось на электронных весах HR-60. Стандартное отклонение составляет 0.1 мг.

1.3 Квантово-химические методы расчета электронной структуры и физико-химических свойств молекул

1.3.1 Основные приближения для решения электронной молекулярной задачи. Уравнения Рутана

Для квантово-химического описания молекулы согласно основным положениям квантовой механики, достаточно найти волновую функцию системы, которая имеет вид:

$$\Psi(R_1, R_2 \dots R_M, r_1, r_2 \dots r_N, s_1, s_2 \dots s_{N+M}), \quad (11)$$

где R_i – координаты ядер, r_i – координаты электронов, s_i – спины электронов и ядер.

Функция Ψ является решением уравнения Шредингера. Когда гамильтониан не зависит от времени, получаем уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$\hat{H} \Psi_n(q) = E_n \Psi_n(q), \quad (12)$$

где $\Psi_n(q)$ – нормированная волновая функция n -го стационарного состояния с энергией E_n ; q - набор пространственных и спиновых координат частиц системы.

Гамильтониан молекулы, состоящей из M ядер и N электронов (в атомных единицах – $e=\hbar=m_e=1$), имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \hat{T}_R + U(r, r') + U(R, R') + U(r, R) + H_{SO}, \quad (13)$$

где указанные операторы относятся к кинетической энергии электронов: $\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \Delta_{r_{\mu}}$,

кинетической энергии ядер: $\hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{R_{\alpha}}$, кулоновскому взаимодействию

электронов: $U(r, r') = \sum_{\mu > \mu'}^N \frac{1}{|r_{\mu} - r_{\mu'}|}$, электростатическому взаимодействию ядер:

$U(R, R') = \sum \frac{Z_{\alpha} Z_{\alpha'}}{|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|}$, взаимодействию электронов и ядер: $U(r, R) = -\sum_{\mu}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{|r_{\mu} - R_{\alpha}|}$, спин-

орбитальному взаимодействию: $\hat{H}_{so}$. r_{μ} – координата электрона, $|r_{\mu} - r_{\mu'}|$ – расстояние между электронами μ и μ' , $\{R_{\alpha}\}$ – координаты ядер, $|R_{\alpha} - R_{\alpha'}|$ – расстояние между ядрами α и α') [70].

Для молекул, не содержащих тяжелых атомов, влияние $\hat{H}_{so}$ на энергетическое положение электронных состояний Ψ_n мало, поэтому им пренебрегают. Получаем:

$$\left[\hat{T}_r + \hat{T}_R + U(r, r') + U(R, R') + U(r, R) \right] \Psi_n(r, R) = E_n \Psi_n(r, R). \quad (14)$$

В нулевом приближении рассматривается движение электронов в поле покоящихся ядер. Такое рассмотрение называется адиабатическим приближением или приближением Борна–Оппенгеймера приближение [77].

Решение задачи на отыскание стационарных состояний молекулярной системы сводится к решению двух независимых уравнений [78]:

$$[T_r + U(r, R) + U(r, r')] | \varphi_i(r, R) \rangle = \varepsilon_i(R) | \varphi_i(r, R) \rangle, \quad (15)$$

$$[\hat{T}_R + \varepsilon_i(R)] | \chi_{in}(R) \rangle = E_{in} | \chi_{in}(R) \rangle. \quad (16)$$

Уравнение (15) описывает стационарные состояния молекулярной системы при фиксированных ядрах, т.е. описывает движение электронов. (16) описывает движение ядер, учитывая потенциальную энергию в виде электронной энергии, параметрически зависящую от координат ядер [79].

Обычно предполагается, что ядра находятся в положении равновесия (приближение Кондона). Приближение Кондона позволяет задать пространственную структуру (топологию, относительные координаты ядер) молекулы.

Таким образом, электронные стационарные состояния молекулы находятся из решения уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \Delta_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \mu'} \frac{e}{r_{\mu\mu'}} + \sum_{\mu, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_{\mu} - R_{\alpha}|} \right] | \varphi_i(r, R_0) \rangle = 0. \quad (17)$$

В одноэлектронном приближении, по Д. Хартри [80], электрон движется в поле, которое создают ядра и остальные электроны, а многоэлектронная волновая функция (ВФ) представляется как произведение одноэлектронных [70].

При отсутствии внешних магнитных полей волновая функция электрона представляется в виде произведения орбитальной и спиновой волновой функций (18) и носит название спин-орбитали [62, 70, 79].

$$\psi(r, \xi) = \varphi(r) \eta(\xi), \quad (18)$$

здесь $\eta = \alpha, \beta$ – спиновые, а φ – орбитальные волновые функции.

Полная ВФ электронной конфигурации, записывается в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных спин-орбиталей (метод Хартри–Фока). При этом учитывается тождественность электронов и принцип Паули. Слэтером показано, что для системы с $N = 2n$ электронами представление волновой функции с учетом тождественности электронов и принципу Паули представляется в виде определителя Слейтера [81]:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha \varphi_1(r_2)\alpha \dots \varphi_1(r_n)\alpha; \\ \varphi_2(r_1)\beta \varphi_2(r_2)\beta \dots \varphi_2(r_n)\beta; \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \varphi_n(r_1)\beta \varphi_n(r_2)\beta \dots \varphi_n(r_n)\beta. \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Ф. Хундом, Дж. Леннардом–Джонсом и Р. Малликенем был предложен приближение МО–ЛКАО. Одноэлектронная молекулярная орбиталь (МО) представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО) всех атомов молекулы:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (20)$$

где $C_{\mu i}$ – коэффициенты разложения, $\{\chi_{\mu}\}$ – набор АО.

Использование выше приведенных приближений и вариационного принципа для решения уравнения (17) приводят к уравнениям Хартри–Фока–Рутана [82], или иначе уравнениям Рутана [62, 70]:

$$\sum_{\mu}^N C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0, \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (21)$$

где $S_{\mu\nu}$ – матрица интегралов перекрывания, характеризующая степень пространственного перекрывания АО χ_{μ} и χ_{ν} :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(1) | \chi_{\nu}(1) \rangle. \quad (22)$$

Вводится одноэлектронная матрица плотности P с элементами:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}, \quad (23)$$

где суммирование проводится по всем занятым электронами МО.

Используя определение матрицы P , имеем:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right]. \quad (24)$$

Здесь $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ – интегралы электронного отталкивания (электрон-электронного взаимодействия) в базисе АО:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) dq. \quad (25)$$

Молекулярные орбитали φ_i являются ортонормированными, если:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu,\nu} C_{i\mu} C_{j\nu} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}. \quad (26)$$

1.3.2 Сущность полуэмпирических и неэмпирических методов

Квантово-химические методы подразделяются на неэмпирические и полуэмпирические [62]. Если проводить сравнение этих методов в подходе к решению молекулярного уравнения Шредингера, то различия не наблюдаются [83]. Для полуэмпирических методов стадии расчета претерпевают упрощение. Дело в том, что применение квантовой химии для исследования связи физико-химических свойств молекул с их строением требует проведения массовых расчетов большого круга соединений. Такие расчеты неэмпирическими методами затруднены из-за большого числа необходимых для расчета интегралов. В методе Хартри–Фока Попытки были проведены шаги к избавлению от вычисления большого количества перекрестных интегралов и привели к созданию так называемых полуэмпирических методов [83]. В таком подходе некоторые трудно рассчитываемые двухэлектронные интегралы, а также одноэлектронные интегралы и интегралы перекрывания заменяются некоторыми параметрами, которые берутся из экспериментальных данных, либо при введении специально оптимизируемых (подгоночных) параметров. Подгоночные параметры хорошо согласовываются с экспериментальными данными и частично компенсируют введенные приближения. Такие параметры не имеют физического смысла. Также вводятся приближения, благодаря которым происходит сокращение числа двухэлектронных

интегралов [83]. При этом подбор параметров производится, как правило, по одному свойству и результаты расчета не могут быть в таком случае достаточно точными. В таком случае прибегают к использованию различных параметризации полуэмпирических методов. Параметризация полуэмпирических методов проводится по экспериментальным значениям определенных характеристик реальных веществ. Такие значения получают с высокой точностью. В связи с этим для органических соединений точность в расчете полуэмпирическими методами некоторых спектральных характеристик молекулы зачастую выше, чем методами *ab initio* [83].

Неэмпирические методы удовлетворяют вариационному принципу и полученные с их помощью решения считаются тем точнее, чем ниже рассчитанная полная энергия молекулярной системы [62]. Таким квантово-химическим методам, являющимися наиболее точными и последовательными расчетными методами квантовой химии, присущи недостатки, а именно проблема полного учета энергии электронной корреляции ($E_{\text{корр}}$) [83]. Поэтому накладываются ограничения по применению.

Основными требованиями к используемым для расчетов теоретических моделей являются:

- применимость к расчету молекул, состоящих из большого числа атомов;
- необходимость учета недостатков метода Хартри–Фока за счет проведения параметризации;
- инвариантность результатов расчетов (поворот молекулы как целого в пространстве не влияет на получаемые величины).

Проблема учета электронной корреляции во многих молекулярных системах решается методом функционала плотности с определенными функционалами [62].

Приближение нулевого дифференциального перекрывания. Метод ЧПДП

В основе наиболее распространенных для спектроскопических исследований полуэмпирических методов лежит приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП), введенное Р. Паром. Приближение НДП математически записывается в виде:

$$\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)d\tau = \delta_{\mu\nu}, \quad (27)$$

Приближение НДП является центральным и наиболее принципиальным приближением всех полуэмпирических методов. В полуэмпирическом подходе существенно уменьшается число вычисляемых интегралов (как правило до уровня $\sim m^2$). Основная часть интегралов рассчитывается по приближенным полуэмпирическим

формулам с использованием параметров, которые определяются из экспериментальных данных или теоретических подходов [72]. Полуэмпирические методы основаны, как правило, на валентном приближении и приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП) базисных АО [62]. В валентном приближении предполагается включение в базисный набор лишь АО валентной оболочки атома. При этом электроны внутренних оболочек включаются в атомные остовы.

При решении задач спектроскопии органических многоатомных соединений необходимы методы, которые ориентированы на расчет возбужденных электронных состояний [84]. Одним из них является метод ППДП/с (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием /спектроскопическая параметризация). Метод ППДП/с, предложенный в [85], позволил значительно улучшить воспроизведение всех типов возбужденных электронных состояний в органических молекулах [62]. Учет одноцентровых обменных интегралов в методах ППДП пренебрегают. Их учет приводит к ЧПДП вариантам полуэмпирических методов на основе НДП приближения [86]. Матричные элементы оператора Фока в методе ЧПДП имеют вид:

$$F_{\mu\mu}^A = H_{\mu\mu} + \sum_{v \in A} P_{vv} [\langle \mu\mu | vv \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu v | \mu v \rangle] + \sum_{\substack{\lambda \in B \\ B \neq A}} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle, \quad (28)$$

$$F_{\mu v}^A = \frac{1}{2} P_{\mu v} [3 \langle \mu v | \mu v \rangle - \langle \mu\mu | vv \rangle], \quad (29)$$

$$F_{\mu v}^{AB} = H_{\mu v}^{AB} - \frac{1}{2} P_{\mu v} \langle \mu\mu | vv \rangle, \quad \mu \in A, v \in B. \quad (30)$$

Метод ЧПДП применяется для проведения массовых расчётов спектров молекул. Пакет квантово-химических программ, основой которого является полуэмпирический метод ЧПДП с оригинальной спектроскопической параметризацией был разработан в отделении «Фотоника молекул» Томского государственного университета для решения задач фотохимии и спектроскопии, для расчета спектральных характеристик многоатомных органических молекул [72], а также широко используется для расчета возбуждённых состояний различной природы и мультиплетности [87, 88]. Пакет программ позволяет рассчитать энергии и природу молекулярных орбиталей; энергию синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний; силу осциллятора электронных переходов, распределение электронной плотности на атомах и связях молекулы; дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях, дать количественную оценку констант скоростей фотофизических процессов. Последнее стало определяющим в выборе пакета ЧПДП.

Волновые функции возбужденных электронных состояний Ψ_ρ органической молекулы представляются в виде линейного разложения по однократно возбужденным конфигурациям $|i \rightarrow k\rangle$ [62]:

$$\Psi_\rho = \sum_{ik} A_{ik}^\rho |i \rightarrow k\rangle \quad (31)$$

$$|i\rangle = \sum_{\mu} C_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle = \sum_A \sum_{\mu \in A} C_{i\mu} |\chi_{\mu}\rangle \quad (32)$$

где $|i\rangle$ – молекулярная орбиталь, χ_{μ} – атомная орбиталь.

МО можно разделить по типам: σ и π , в зависимости от симметрии и антисимметрии относительно операции отражения в плоскости молекулы, соответственно. Орбитали n - типа симметричны относительно операции отражения и, как правило, локализованы на гетероатомах. Орбитальные энергии n МО обычно близки к энергиям заполненных π МО. Вакантные МО обозначают в следующем виде: σ^* , π^* . В связи с этим возможны типы однократно возбужденных электронных конфигураций: $\pi\pi^*$, $\sigma\sigma^*$, $\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$, $n\sigma^*$, $n\pi^*$ [72]. Поскольку возбужденные состояния могут быть как синглетными, так и триплетными, то возможны следующие типы возбужденных состояний: $S_{\pi\pi^*}$, $S_{\sigma\sigma^*}$, $S_{\sigma\pi^*}$, $S_{\pi\sigma^*}$, $S_{n\sigma^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $T_{\sigma\sigma^*}$, $T_{\sigma\pi^*}$, $T_{\pi\sigma^*}$, $T_{n\sigma^*}$. Связывающими называются МО для которых электронная плотность больше нуля, для разрыхляющей МО – меньше нуля [72].

Рассчитанные волновые функции электронных состояний использовались для оценки констант скоростей фотофизических процессов. Константа скорости радиационного излучения k_r вычислялась по формуле

$$k_r(S_i \rightarrow S_0) = 2^{-1/2} f(S_i \rightarrow S_0) \cdot E^2(S_i \rightarrow S_0), \quad (33)$$

где $f(S_i \rightarrow S_0)$ – сила осциллятора электронного перехода $S_i \rightarrow S_0$, $E(S_i \rightarrow S_0)$ – энергия $S_i \rightarrow S_0$ перехода, выраженная в см^{-1} .

Квантовый выход флуоресценции является важной характеристикой спектрально-люминесцентных свойств молекул и определяется выражением:

$$\varphi = \frac{k_r}{k_r + k_{ST} + k_{ic}}. \quad (34)$$

В.Г. Плотниковым с соавторами [89] получено выражение для количественной оценки значений константы скорости процесса внутренней конверсии в многоатомных молекулах в конденсированной фазе. На основе этой оценки была установлена зависимость эффективности $S_1 \rightarrow S_0$ процесса внутренней конверсии от строения π -электронных молекул [70]. В то же время при выводе выражения был использован ряд приближений, который не позволяет в явном виде учитывать молекулярно-орбитальную

природу и симметрию взаимодействующих электронных состояний [70]. В [90] была проведена модификация выражения Плотникова к виду, который позволяет в общем случае явно учесть молекулярно-орбитальную природу взаимодействующих электронных состояний, и делает возможным детальный анализ особенностей протекания процессов внутренней конверсии между любыми электронно-возбужденными состояниями молекулы [70].

Для оценки константы скорости синглет-триплетной конверсии использовалось выражение

$$k_{ST} = 10^{10} \left| \langle i | H_{SO} | f \rangle \right|^2 \sum_n \prod_v \frac{e^{-y} y^{n_v}}{n_v!} = 10^{10} \left| \langle i | H_{SO} | f \rangle \right|^2 F_{0n}, \quad (35)$$

где $y = 1/2 \mu \omega^2 \Delta_{if}^2$; Δ_{if} – изменение положения равновесия осциллятора при электронном переходе; μ и ω – приведённая масса и частота колебаний осциллятора; n_v определяется из условия минимума дефекта резонанса начального и конечного состояний электронного перехода; $\left| \langle i | H_{SO} | f \rangle \right|$ – матричный элемент спин-орбитального взаимодействия; F – фактор Франка–Кондона.

Матричные элементы в настоящей работе рассчитывались в одноэлектронном приближении с учетом всех многоцентровых интегралов [68, 72, 91, 92].

Геометрические параметры молекул брались из [93], а соответствующие величины валентных углов из [94, 95]. Данные брались как усредненные по родственным соединениям.

Для определения изменения геометрии молекул при возбуждении, рассматривались заселенности связей P_{AB} (по Малликену) в основном и возбуждённых состояниях [72, 96]. Методика основана на линейной зависимости между длиной и заселенностью связи [72]. При переходе в возбуждённое состояние изменение длины связи записывается:

$$\Delta R_{AB}^* = -k \times \Delta P_{AB}^*, \quad (36)$$

где ΔP_{AB}^* – изменение заселённости связи при переходе молекулы в возбужденное состояние из основного. Значение коэффициента k зависит от применяемого квантово-химического метода расчета электронной структуры молекул. Для работы значение k получено по изменению длины С-С связей бензола при $S_0 \rightarrow S_1$ переходе и имеет значение 0.46 [70, 97].

В результате деортогонализации базиса АО между атомами A и B в основном состоянии выражение для электронной плотности на связи:

$$P_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (37)$$

где S – матрица перекрывания АО.

Пакет программ включает программу расчета молекулярного электростатического потенциала, что позволяет делать оценки протонноакцепторных свойств молекул и способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях.

Параметры для метода ЧПДП подобраны и скорректированы согласно известным спектроскопическим экспериментальным данным [62]. Метод с достаточной степенью точности устанавливает положение электронных состояний различной орбитальной природы и мультиплетности, поляризацию электронных переходов, а также силы осцилляторов [91, 98-102]. Стоит отметить, что по положению электронных состояний отклонение от эксперимента не превышает в среднем 5–10 % [62].

1.3.3 Электронная корреляция и методы ее учета

Несомненно, главными задачами квантово-химических расчетов среди многих являются наиболее точный теоретический расчет строения молекул и их физико-химических свойств. Частично эти задачи решаются методом молекулярных орбиталей, при использовании одноэлектронного приближения Хартри.

Для преобладающего числа химических соединений этот метод хорошо отображает строение, распределение электронной плотности по молекуле, дипольный момент и другие важные свойства.

Волновые функции Хартри–Фока–Рутана не являются точными решениями уравнения Шрёдингера, поскольку они учитывают межэлектронное взаимодействие только в усредненном виде и используется приближение независимых частиц и однопериодическая волновая функция. Одним из источников погрешности МО является коррелированное движение электронов, которое не всегда описывается верно. Корреляционную энергию определяют как ошибку в энергии, допущенную методом ограниченного метода Хартри-Фока (ОХФ):

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}. \quad (38)$$

Такая ошибка соответствует около 1% полной энергии, или около 80–100 кДж/моль на каждую связывающую или неподеленную электронную пару в атоме или молекуле [62]. Корреляционную энергию нельзя определить экспериментально.

Электронная корреляция является динамическим эффектом и при этом принимают во внимание лишь те эффекты, которые появляются вследствие кулоновского

отталкивания между электронами, уменьшающего вероятность найти их вблизи друг друга («кулоновская дырка»).

Согласно классификации различают «статическую» и «динамическую» корреляции. О статической корреляции говорят тогда, когда описание системы с помощью однодетерминантной волновой функции ОХФ, построенной из дважды занятых орбиталей, совершенно не отражает физическую ситуацию. Учет статической корреляции необходим при описании гомолитического разрыва химической связи, в котором не применим ограниченный метод Хартри–Фока. Статическая корреляция обусловлена определенными качественными аспектами строения многоэлектронной системы. В рассмотренных случаях она вытекает из наличия вырожденных МО [62]. Динамическая корреляция преобладает вблизи равновесных конфигураций обычных молекул, как прямое следствие межэлектронного отталкивания.

Почти все пост-хартри-фоковские методы, которые учитывают корреляцию, исходят из волновой функции (ограниченного или неограниченного) метода Хартри–Фока, как «состояния отсчета» - начальную точку для модернизации пробной волновой функции.

Известно несколько способов (вариационный, невариационный, параметризованный, и др.), включающие в себя методы, позволяющие учитывать электронную корреляцию и наиболее точно вычислять энергию молекулы. Среди таких являются теория возмущений, метод конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационный метод ССП, метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП/INDO), теория функционала плотности (ТФП/DFT) др.

Считаю необходимостью отметить преимущества и недостатки некоторых перечисленных методов учета электронной корреляции.

1.3.4.1 Метод конфигурационного взаимодействия. Основные принципы

В понимании конфигурационного взаимодействия (КВ или CI-configuration interaction) (суперпозиции электронных конфигураций) лежат методы расчета, в которых волновая функция молекулы представляется в виде разложения в ряд по детерминантам, описывающим различные электронные конфигурации [103]. Многоэлектронная волновая функция раскладывается по детерминантам Слэтера [103], каждый из которых описывает систему в одном из возможных электронных состояний [103]. Среди таких состояний присутствует основное, описывающееся методами ограниченного или неограниченного методами Хартри. Каждому другому состоянию соответствует определенная электронная конфигурация и их набор учитывает возможные переходы электрона с занятой МО на различные незанятые (виртуальные) орбитали.

Полная волновая функция имеет вид:

$$\Psi = a_0 \Psi_0 + \sum_{k=0}^M A_k \Psi_k, \quad (39)$$

где M – число конфигураций. Полная волновая КВ-функция при этом находится вариационным путем [104].

Для больших молекул и базисов КВ-разложение на практике определяется числом электронов и числом вариантов их разложения на МО. При их полном учете говорят о полном методе КВ [103]. Наиболее распространенным является вариант CIS [103, 105].

Наиболее часто в волновую функцию включают однократно- и двукратно возбужденные электронные конфигурации, что позволяет учесть около 95% корреляционной энергии с понижением энергии системы на 200–300 кДж/моль. Такой вариант обозначается как CISD (в данном случае рассматриваются как однократные, так и двойные возбуждения) [103].

Другим вариантом повышения точности содержит в многоэлектронной функции трех и четырехкратно замещенных детерминантов (CISDT и CISDTQ соответственно), применимыми только к малым химическим системам.

1.3.4.2 Теория возмущений Меллера–Плессе

Исследование малых изменений состояний системы лежит в основе многочисленных методов, которые представляют собой различные формы теории возмущений. Теория возмущений является мощным приемом при решении многих квантово-химических проблем [103]. Одной из первых пост-хартри–фоковской процедур, примененной для электронной корреляции – была теория возмущений.

Существенным достоинством данной теории является то, что поправки к полной энергии системы, вычисленные в приближении Хартри–Фока, исключают многократное повторение большого объема расчетов для нахождения самосогласованного решения. Основная концепция теории возмущений состоит в разделении системы на две части. Первая – упрощенная, которая точно решается. Ко второй применяется аппарат теории возмущений.

Гамильтониан H представляется в виде суммы гамильтониана упрощенной "невозмущенной" системы H_0 и гамильтониана малого возмущения H' [103]:

$$H = H_0 + H'. \quad (40)$$

Условие применимости теории возмущений:

$$H'_{mn} \ll |E_{n,0} - E_{m,0}|, \quad m \neq n, \quad (41)$$

т.е. величины матричных элементов возмущения должны быть меньше, чем разность энергий невозмущенных электронных уровней [103].

В форме теории Меллера–Плессе теория возмущений получила наибольшее распространение. Основная идея: представление решения полной многоэлектронной задачи в виде возмущения хартри-фоковского решения. При вычислении среднего значения энергии для точного гамильтониана с волновой функцией (39) поправки могут быть сделаны в любом порядке энергии и волновой функции [103]. Самая низкая отличная от нуля поправка к энергии Хартри–Фока учитывающая корреляцию электронов имеет второй порядок малости (MP2). На сегодняшний день теорию MP2 используют чаще всего. Такое приближение довольно надежно при малом возмущении. В этом методе имеется возможность аппроксимировать МО довольно широким базисом, включающим поляризационные и диффузные функции [103]. Существуют более высокие уровни теории возмущений, такие как MP3, MP4, которые имеют недостатком увеличение времени расчета. Теория Меллера–Плессе имеет и недостатки. Как следствие невариационного решения - полученное значение корреляционной энергии может оказаться завышенным. Дополнительно, сходимость MP-разложения может сильно меняться от молекулы к молекуле [103].

1.3.4.3 Теория функционала плотности. Метод Кона–Шама

Для описания процессов возбуждения подходят методы, гамильтониан которых зависит от времени [106]. В квантовой химии такие методы относят к группе методов TD (time dependent). В настоящее время широкое применение нашли две разновидности методов: Хартри–Фока с явной зависимостью от времени (TDHF), метод Кона–Шама (теория функционала матрицы плотности) с явным учетом времени (TDDFT) [106]. Метод DFT (Density Functional Theory) опирается не на волновую функцию, а на электронное распределение.

В последние годы одним из наиболее популярных приближений стала именно теория функционала плотности.

Современный метод функционала плотности основывается на теореме Хоэнберга–Кона, согласно которой энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности $E_{\text{total}}[\rho]$, и энергия минимальна, если ρ является точной электронной плотностью основного состояния [62]. Молекулярные электронные свойства молекул, находящихся в невырожденном основном состоянии, такие как энергия, волновая функция, – однозначно определяются распределением электронной плотности. В

виде функционала электронной плотности может быть записано каждое свойство, например, энергия [62]:

$$E = E[\rho]. \quad (42)$$

В методе Кона–Шама полная электронная энергия в теории функционала плотности вычисляется в виде:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{nl}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (43)$$

В приведенном выражении $T_S[\rho]$ – функционал кинетической энергии электронов в совпадающей с рассматриваемой по строению и распределению электронной плотности ρ молекулярной системе, но в которой пренебрегаются электрон-электронные взаимодействия. Это предположение часто называется приближением невзаимодействующих электронов. Функционал $E_{nl}[\rho]$ характеризует энергию притяжения электронов к ядрам; $J[\rho]$ отвечает за кулоновское взаимодействие электронов, которое одновременно включает и искусственное взаимодействие электрона с самим собой [62]. E_{xc} – обменно-корреляционный функционал, причем обменный член дает больший вклад [62, 107].

Различные DFT методы отличаются формой $E_{xc}[\rho]$ функционала.

Обменно-корреляционный член можно представить в виде отдельных функционалов – обменную $E_x[\rho]$ и корреляционную $E_c[\rho]$ части:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (44)$$

Эти указанные функционалы могут быть двух типов: локальные и корректирующие градиент. В первом случае функционалы зависят только от электронной плотности, во втором – зависимость дополняется от градиентной плотности [108].

Получили развитие и так называемые гибридные функционалы. Наиболее известным из них является обменно-корреляционный функционал (трехпараметрический гибридный функционал плотности) Беке–Ли–Янга–Парра (B3LYP), обеспечивающий хорошее соответствие расчета эксперименту.

1.4 Поверхность потенциальной энергии многоатомной молекулы

Электронная энергия молекулы является функцией относительных координат ядер. Для равновесной конфигурации ядер электронная энергия имеет минимальное значение и определяет положение электронного уровня энергии. Разность электронных энергий смещенной и равновесной конфигураций молекулы является функцией расстояний между ядрами и определяет потенциальную энергию для колебательного движения ядер [107].

В рамках приближения Борна–Оппенгеймера положение ядер считается фиксированным. При изменении относительных координат ядер, многократно решается электронное волновое уравнение. Чтобы найти полную энергию молекулярной системы, нужно решить соответствующее электронное уравнение Шредингера для стационарных состояний [108].

Значения полной энергии при различных координатах ядер дают поверхность потенциальной энергии (ППЭ) [107]. Функция E_{total} представляется в виде гиперповерхности в пространстве $3N - 6$ ($3N - 5$ в случае линейных молекул) переменных, вследствие чего ее называют поверхностью потенциальной энергии [109]. В большинстве случаев в виде координат выбираются внутренние координаты молекулы [83, 110].

При построении ППЭ многоатомной системы в некоторых случаях достаточно иметь информацию только об определенных участках, соответствующие прежде всего максимумам и седловым точкам.

Молекула или молекулярный комплекс считается стабильным, если соответствующий минимум энергии меньше энергии любой совокупности фрагментов, составляющих молекулу. При этом соответствующие координаты ядер определяют равновесные геометрические конфигурации [111].

К структурно нежестким относят молекулы (ионы, радикалы), которые обнаруживают способность к быстрым и обратимым внутримолекулярным перестройкам, приводящим к динамическому равновесию нескольких изомерных форм этих молекул [112]. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул имеют несколько минимумов с одинаковой или почти одинаковой глубиной, разделенных невысокими перевалами. Причины структурной нежесткости и формы её проявления в молекулярных системах весьма разнообразны. Наиболее общий механизм связан с внутренним вращением вокруг простых σ - связей [113].

Энергия, связанная с геометрией молекулы, является, как показывает опыт неэмпирических расчетов, более чувствительной характеристикой по отношению к выбору базиса, чем сама равновесная геометрия. В связи с этим, для удовлетворительного предсказания конформационной энергии и, в частности, барьеров внутреннего вращения требуются довольно большие по размеру базисы. Наибольшее количество расчетных данных относится к молекуле этана. В минимальном базисе значение барьера между двумя основными конформациями этана получается равным 23.8 кДж/моль, а модификация этого базиса позволяет уменьшить его до 12.9 кДж/моль [114].

«Конформационная свободная энергия» заместителя в молекуле определяется как разность энергий данной конформации и конформации с наиболее низкой энергией. В

таблице 1 приведены величины энергий, которые являются наиболее надежными или единственными. Большинство данных определено методом спектроскопии ЯМР при комнатной температуре [115].

Таблица 1 – Величины конформационных свободных энергий

группа	энергия, кДж/моль
CH ₃	7.10
COCH ₃	4.88
CN	0.71
N(CH ₃) ₂	8.77

Обычно наблюдается четкая зависимость увеличения квантового выхода флуоресценции при увеличении стерической жесткости молекулы, независимо от её структуры.

Рассматриваемые молекулы лаурдан и продан являются структурно нежесткими молекулами. Соотношение между конформациями молекул (флуоресцентных зондов) должно определяться свойствами растворителя, которые будут определять различные виды межмолекулярных взаимодействий (ММВ).

1.5 Метод молекулярной механики и молекулярной динамики

В методе молекулярной механики определяется геометрическое строение и энергия молекул на основе модели, в которой (в отличие от методов квантовой химии) электроны системы явно не рассматриваются [111, 116, 117]. Поверхность потенциальной энергии при этом аппроксимируется определенными эмпирическими функциями разной степени сложности, представляющими собой, например, суммы парных потенциалов взаимодействий атомов [111]. Такие потенциальные функции определяют силовое поле молекулы. Значение параметров выбирается согласием рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы. Под параметрами понимаются равновесные межъядерные расстояния (длины связей) и валентные углы, а также силовые постоянные при связывании пары атомов [111]. Простейшие модели молекулярной механики учитывают растяжения связей, деформацию [111].

Метод молекулярной динамики позволяет моделировать внутреннюю подвижность молекулы, получить информацию о структуре, динамических и кинетических свойствах неоднородных и анизотропных систем типа биомембран, ионных каналов, биополимеров, комплексов наночастиц с биополимерами и др [118]. В основе заложен расчет классических (ньютоновских) траекторий движения макромолекулы в фазовом пространстве координат и импульсов ее атомов, когда молекула рассматривается как система взаимодействующих классических частиц. Потенциальная энергия системы

определяется в виде суммы вкладов от различных типов взаимодействий между атомами: потенциальной энергии валентных связей, валентных углов, торсионных углов, кулоновских сил и взаимодействий Ван-дер-Ваальса [113]. Метод позволяет исследовать не только структурные особенности и физико-химические свойства достаточно сложных (в том числе, биологических) объектов, но и моделировать динамику функциональных процессов [119].

Выбор начальных условий при решении уравнений молекулярной динамики определяется задачами исследования [118]. Как правило, начальные значения координат атомов устанавливаются из соответствующих конфигураций, принадлежащих минимуму потенциальной энергии [120].

1.6 Пакет программ GAMESS

Выбор метода расчета является наиважнейшим этапом в проведении квантово-химических расчетов. По сравнению с экспериментальными методами исследования - квантово-химические методы более приемлемы и с информативной стороны. На сегодняшний день существует много квантовохимических пакетов, которые позволяют производить вычисления различного сорта. Среди бесплатных наиболее доступным и популярным является программный пакет GAMESS US (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). В нем включена возможность, как и у всех современных программных пакетов такого вида, проводить параллельные вычисления [121]. Ежегодно GAMESS US пополняется новыми возможностями, методами проведения квантовохимических вычислений. Используя данный пакет программ можно вычислить спектроскопические, термодинамические величины и величины, которые не предоставляется возможным измерить в эксперименте [122].

Преимущество теоретического расчета над экспериментальным исследованием несомненно: в одном-двух расчетах можно сразу получить данные о геометрии молекулы, термодинамических функциях состояния, энергиях ионизации, дипольном моменте, распределения электронной плотности, электронном спектре и т.п. При экспериментальном методе такого широкого набора данных получить практически невозможно [116].

Для GAMESS на данный момент существует несколько версий: GAMESS US, GAMESS UK, GAMESS PC. Наибольший интерес для практических вычислений представляет последняя, имеющая преимущество за счет скорости расчетов [116, 122]. Данный пакет [16] относится к числу свободно распространяемых (некоммерческих) программ, предоставляя пользователю почти те же самые возможности, что и многие

другие программные комплексы квантовой химии. Возможность учёта влияния растворителя на молекулу моделью поляризованного континуума (Polarizable Continuum Model – PCM) – стало определяющим при выборе данного метода расчета.

Подготавливать входные данные и визуализировать результаты по многим квантово-химическим программам удобно с помощью специально настроенных графических интерфейсов, поскольку визуализация результатов моделирования также служит мощным средством исследования. Интерпретатор ChemCraft [123] позволяет проводить пошаговую визуализацию, анализировать полученные данные. Дополнительно, в программе предоставляется отображение молекулярных орбиталей.

1.7 Теоретический подход к исследованию межмолекулярных взаимодействий

1.7.1 Типы межмолекулярных взаимодействий и полярность растворителей

Под межмолекулярными взаимодействиями (ММВ) понимается взаимодействие между молекулами, проявляющееся в различных физических явлениях. Ван-дер-Ваальс впервые принял во внимание ММВ, когда проводил объяснение свойств реальных газов и жидкостей. Влиянию межмолекулярных взаимодействий на электронные спектры многоатомных молекул посвящено немало литературы [124-127]. Акцент при этом уделяется исследованию и интерпретации зависимости положения спектров поглощения и люминесценции от природы растворителя.

Стоит отметить, что наличие ММВ может приводить к образованию комплексов с водородной связью, а также комплексов с переносом зарядов. Большое значение ММВ играют в биологии, поскольку они обеспечивают стабильность соединений ДНК и РНК.

Многообразие типов ММВ условно делят на группы, имеющие различие в механизме взаимодействия, радиусом действия или относительной силе. Например, в [61] проводится разделение ММВ на физические (определяются физическими характеристиками взаимодействующих молекул) и химические (определяется образованием квазихимических связей между молекулами). Такое деление широко используется в физической химии при описании свойств жидкостей и растворов [128]. В работе [129] ММВ разделяются на объемные (в этом случае каждая молекула связана со всеми окружающими молекулами силой, убывающей с расстоянием [62]) и локальные (первостепенным значением является сильная связь двух или нескольких молекул, а второстепенным - взаимодействие полученной системы с остальными молекулами). В работах [130, 131] ММВ подразделяются на полевые (связано с взаимодействием данной молекулы с электрическим (электромагнитным) полем, создаваемым в месте ее

нахождения другой молекулой) и обменные (за них ответственны квазихимические донорно-акцепторные силы).

Если проводить разделение ММВ по признаку общности в характере проявления этих взаимодействий, то получаем два класса взаимодействий: специфические и универсальные (неспецифические) [61, 129-135].

Влияние класса универсальных взаимодействий на спектроскопические свойства молекул в спектрах поглощения и люминесценции в зависимости от полярности растворителя обычно сводится к рассмотрению смещения электронно-колебательных полос [129, 136]. Согласно [137-139] диполь-дипольное взаимодействие частиц считается наиболее важным видом ММВ, в результате чего остальные их виды (в том числе и специфические) всегда будут проявляться на фоне универсального влияния среды, обусловленного диполь-дипольными силами. Универсальные взаимодействия имеют место во всех без исключения случаях. К ним относятся ван-дер-ваальсовские силы притяжения ориентационной, индукционной и дисперсионной природы, а также силы отталкивания, обусловленные взаимной непроницаемостью молекул [72]. Также эти взаимодействия принято называть объёмными или дальнодействующими [124, 129]. Физические свойства взаимодействующих молекул, такие как дипольные моменты, поляризуемость, ионизационные потенциалы – определяют энергию универсального вида взаимодействия. Противоположно универсальным, специфические взаимодействия имеют обменный характер и приводят к образованию сильной донорно-акцепторной связи [62, 72, 124, 129]. Наиболее распространенным примером специфического взаимодействия является водородная связь, образование которой происходит с участием донорно-акцепторных электронных взаимодействий [21, 140]. Ещё один пример такого взаимодействия - образование комплексов с полным или частичным переносом электрона [21].

Разделение ММВ на физические, объёмные, дальнодействующие, полевые и универсальные, с одной стороны, и химические, локальные, короткодействующие (валентные), обменные и специфические – с другой стороны [62], является условным, поскольку фундаментом являются электрические силы взаимодействия электронов и ядер [127, 130]. Межмолекулярные силы имеют электрическую природу и связаны с взаимным возмущением электронных облаков молекул, при котором энергия системы понижается на величину энергии возмущения, называемой энергией межмолекулярного взаимодействия [61].

Зависимость спектрально-люминесцентных свойств сложных органических молекул от их электронного и химического строения подробно изучена в работах Теренина, Каша,

Лаковича [14, 65, 72, 141]. А.Н. Терениным было сформировано научное положение концептуального характера, по которому наиболее общие закономерности сольватохромии и сольватофлуорохромии определяются межмолекулярными силами универсальной (неспецифической) природы [61].

Поскольку знание ММВ важно как для отдельной молекулы, так и для комплекса, необходимо знать их роль в дезактивации электронно-возбужденных состояниях. Смещения полос поглощения и флуоресценции растворенных молекул являются чувствительным критерием свойств её ближайшего окружения. Для практического использования наиболее актуальны конденсированные среды.

Одной из задач при изучении фотофизики многоатомных молекул является нахождение связи спектрально-люминесцентных свойств с геометрическим строением молекул. Следует помнить, что спектральные свойства молекулы в газовой фазе и конденсированной среде отличны. Растворитель имеет место при формировании всей системы равновесных, франк-кондоновских и неравновесных энергетических состояний сольватированных молекул и комплексов, изменяя расстояние между уровнями (смещение спектральных полос), вероятности радиационных переходов (изменения интенсивности) и спектрального распределения указанной вероятности (форма полос).

Поскольку в большинстве случаев изучение спектрально-люминесцентных свойств происходит в растворах, то появляется необходимость рассмотрения связи фотофизических процессов с ММВ [142]. Немаловажной особенностью спектрально-люминесцентных свойств молекул является зависимость от окружения. Поэтому спектрально-люминесцентные свойства молекулы изолированной молекулы отличаются от экспериментальных данных, полученных в растворах различной химической природы.

В растворах происходит много различных процессов, одним из которых является сольватация.

Такие физические характеристики как показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, плотность, поляризуемость, вязкость, дипольный момент – применяются для описания физико-химических свойств растворителей [72, 143]. При количественном описании полярности растворителей используют дипольные моменты и диэлектрическую проницаемость. Диэлектрическая проницаемость связана со способностью растворителя к разделению зарядов и ориентации собственных диполей [72]. Растворители в свою очередь делятся на полярные и неполярные. В первую категорию попадают растворители с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) и растворители, молекулы которых обладают постоянным диполем. Второй вид составляют растворители с невысокой ϵ и при

отсутствии диполя [72, 144, 145]. Растворитель считается менее полярным, чем ближе к нулю величина дипольного момента молекул растворителя [72, 146].

Под полярностью понимают также молекулярные свойства, обуславливающие неспецифические и специфические взаимодействия между молекулами растворимого вещества и растворителя, определяющие сольватирующую способность растворителя [72, 144].

Полярность растворителя не описывается одним физическим параметром. Необходимо знать количественную меру полярности растворителя, отражающий суммарный эффект всех ММВ в растворе [72].

Первая попытка в создании спектроскопической шкалы полярности растворителей была предпринята Косовым в 1958 г. [147]. В качестве модельного процесса Косов использовал длинноволновое поглощение, отвечающее переходу с межмолекулярным переносом заряда в 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийодиде [72, 126, 144]. По шкале Косова растворителем с наибольшей акцепторной способностью является вода, легко образующая прочные водородные связи. В предложенной шкале появился ряд затруднений практического характера. Параметр полярности растворителей $E_T(30)$, основанный на зависимости энергии электронного перехода от растворителя, которому соответствует полоса длинноволнового поглощения сольватохромного N-феноксипиридинийбетаинового красителя (НФБ) был предложен Димротом и Райхардтом [144]. Основным преимуществом этого бетаинового красителя перед соединением, которое применял Косов, в том, что для него зависящая от растворителя полоса поглощения расположена в области более длинных волн, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в достаточно широком диапазоне [72, 144, 148]. Стоит отметить, что параметры $E_T(30)$ имеют размерность $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что является запретом для сочетания их с величинами, выраженными в единицах СИ [126, 144]. Поэтому с параметром $E_T(30)$ применяется так называемый нормализованный параметр E_T^N [144]. Основным недостатком параметра $E_T(30)$ связан с невозможностью определения $E_T(30)$ кислых растворителей, поскольку они не поглощают в длинноволновой области спектра и не проявляют сольватохромного эффекта [144, 148].

Величина параметра полярности E_T^N изменяется в интервале от 0 до 1. В соответствии со значениями E_T^N , растворители условно делят на три группы: протонные растворители (доноры водородной связи) - $E_T^N \approx 0.5 \div 1.0$, полярные растворители - $E_T^N \approx 0.3 \div 0.5$ и третья – аполлярные растворители - $E_T^N \approx 0.0 \div 0.3$ [72].

Камлет, Тафт и др. предложили такие параметры как β - основности, и α - кис-

лотности растворителей [149-151]. Параметр основности характеризует способность растворителя присоединять протон, т.е. являться акцептором водородной связи. В противоположность ему параметр кислотности характеризует донорную способность растворителя, т.е. способность отдавать протон, участвующий в водородной связи [72]. Оба эти параметра изменяются в диапазоне от 0 до 1.

В таблице 2 отражены эмпирические параметры полярности растворителей, используемых в данной работе.

Таблица 2 – Параметры растворителей

растворитель	параметры поляризуемости					параметры полярности		
	ε	n	$f(\varepsilon)$	$f(n)$	Δf	α	β	E_T^N
гексан	1.88	1.375	0.185	0.186	-0.001	0	0	0.009
циклогексан	2.03	1.426	0.202	0.200	0.002	0.000	0.073	
ацетон	20.56	1.359	0.464	0.180	0.284	0.000	0.475	
ацетонитрил	38.8	1.344	0.481	0.175	0.306	0.190	0.310	0.460
метанол	32.66	1.328	0.477	0.168	0.309	0.605	0.545	
изопропанол	19.92	1.377	0.463	0.187	0.276	0.760	0.950	0.546
этанол	24.55	1.361	0.470	0.181	0.289	0.830	0.770	0.654
этилацетат	6.02	1.372	0.384	0.185	0.199	0.000	0.542	
глицерин	42.5	1.473	0.485	0.219	0.266	0.653	0.309	
тетрагидрофуран	7.32	1.407	0.404	0.195	0.209	0.000	0.591	

Примечание: $\Delta f = f(\varepsilon) - f(n)$, значение $f(\varepsilon)$ вычислялось по формуле Кирквуда–Онзагера

Параметр ε является диэлектрической проницаемостью, а функцию $f(\varepsilon)$ называют низкочастотной поляризуемостью. Для её определения существует формула Кирквуда–Онзагера (45) и Лоренца (46) [14]:

$$f_1(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (45)$$

$$f_2(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2 \times (\varepsilon + 1)}. \quad (46)$$

Высокочастотная поляризуемость является функцией показателя преломления $f(n)$ определяется из соотношения [14, 141]:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (47)$$

1.7.2 Моделирование окружения молекул

Исследование межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя имеет большое теоретическое и прикладное значение. Подход к вопросам фотофизики ММВ (для системы неупорядоченных конденсированных систем)

определяется характером той физической модели, которая кладется в основу соответствующего рассмотрения [129].

При рассмотрении универсальных сил ММВ применимы континуумные модели сольватации [152]. В рамках континуумных методов растворитель рассматривается как изотропная среда, характеризующаяся некоторыми физическими константами. Молекула растворенного вещества помещается в полость, которая образуется в этой сплошной среде. Таким образом, главным недостатком континуумных моделей является то, что в рамках данных методов не учитываются в явном виде специфические взаимодействия.

Существует несколько теорий, позволяющих связать макроскопические (температура, давление, объем, внутренняя энергия, энтропия) и микроскопические параметры полярных жидкостей (дипольный момент, показатель преломления, сила осциллятора): теория Онзагера, теория Дебая и теория Кирквуда.

Для объяснения спектральных сдвигов в экспериментальных исследованиях наиболее часто обращаются к модели реактивного поля Онзагера [153]. Молекула, по Онзагеру, находится в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и представляет собой шар радиуса r . Онзагер исходил из того, что молекула в полярной жидкости моделируется сферической полостью радиуса a (онзагеровский радиус молекулы), в центре которой располагается точечный диполь $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = \vec{\mu}_G + a\vec{E}_{eff}, \quad (48)$$

где, $\vec{\mu}_G$ собственный дипольный момент молекулы в газовой фазе, a – средняя поляризуемость. Пустота окружена сплошным бесструктурным диэлектриком, который характеризуется макроскопическими параметрами – диэлектрической постоянной ϵ и показателем преломления n . В выражении (48) величина $\vec{E}_{eff}$ есть сумма поля сферической полости $\vec{E}_G$, существующего в отсутствие диполя $\vec{\mu}_s$, и реактивного поля $\vec{E}_R$, появляющегося при внесении диполя в центр полости.

Существенный вклад в установление физического смысла онзагеровского радиуса был внесен Беттчером, в работах которого теория Онзагера получила развитие. В работах [154-156] радиус полости трактовался как эффективная молекулярная характеристика, соизмеримая со средним ван-дер-ваальсовым радиусом молекулы растворенного вещества.

Необходимо отметить, что в рамках теории Онзагера были получены выражения для смещения полосы поглощения и флуоресценции, вызванное действием растворителя [157-159]. Эти смещения выглядят так:

$$\Delta \nu_{\text{пол}} = \frac{2}{\alpha^3 h c} \mu(\mu^* - \mu) [f(\varepsilon_2) - f(\varepsilon_1)], \quad (49)$$

$$\Delta \nu_{\text{исн}} = \frac{2}{\alpha^3 h c} \mu^*(\mu^* - \mu) [f(\varepsilon_2) - f(\varepsilon_1)]. \quad (50)$$

В (49, 50) α – радиус полости, внутри которой находится флуорофор, h – постоянная Планка, c – скорость света, μ и μ^* – дипольные моменты флуорофора в основном и возбужденном состояниях соответственно. Данные формулы применимы в случае одинаковых показателей преломления для растворителей.

Таким образом, чем больше в различие дипольного момента между основным и возбужденным состоянием, тем сильнее сдвиг полосы. При этом появляется возможность увидеть отклик полос на растворитель.

Влиянием растворителей на спектры испускания флуоресценции занимался Липперт [160, 161]. Смещение спектров поглощения и испускания молекулы, обусловленное действием растворителя, в общем случае неодинаково и приводит к дополнительному стоксовому сдвигу [162]. Величина Стоксова сдвига, которая характеризует спектрально-люминесцентные свойства молекулы, вычисляется по формуле:

$$\Delta \nu = \nu_{\text{max}}^{\text{пол}} - \nu_{\text{max}}^{\text{фл}}. \quad (51)$$

Спектры молекул в растворах обычно отличаются от спектров изолированных молекул, в первую очередь, энергетическими характеристиками. В исключительных случаях сдвиги максимумов полос могут достигать 40% от энергий переходов в изолированной молекуле (чаще наблюдаются спектральные сдвиги от 200 до 1000 см^{-1}). Более исследованы спектральные сдвиги при переходе от одного растворителя к другому. Для полярных молекул замена растворителя может привести к существенному изменению спектров.

Недостатки теории Онзагера в значительной мере преодолеваются в теориях Дебая и Кирквуда [156, 163, 164].

Природа сольватационных эффектов определяется свойствами растворенных частиц и еще более – свойствами растворителя [165]. Стоит заметить, что состав сольватной оболочки можно оценить из смещения полос поглощения при изменении состава растворителя [72, 165].

Сольватационные эффекты возникают в результате взаимодействия молекул растворителя (большинство которых имеют дипольную природу) с частицами растворенного вещества. Характер подобных взаимодействий частично электростатический (физическая, неспецифическая сольватация), частично химический (химическая, или специфическая сольватация) и, по существу, эти эффекты сводятся к

двум основным типам взаимодействий в растворах (электростатические и химические взаимодействия) [165]. Однако нельзя не отметить, что чаще всего процесс сольватации обусловлен водородными связями [164].

Для получения информации о природе и силе ММВ в неупорядоченных системах (жидкости, растворы и др.) используется широкий ассортимент физико-химических методов, начиная с традиционных термодинамических и кончая новейшими теоретико-экспериментальными [156, 165].

Так, моделирование среды учитывается в современных расчетных методах квантовой химии, позволяющие производить расчет свойств сольватной оболочки. Одним из методов учета сольватации является метод EFP (Effective Fragment Potential), используемый в методе расчета GAMESS [166]. Основная идея этого метода состоит в моделировании химически незначимой части в виде некоего эффективного потенциала. При этом молекулы растворителя рассматриваются как эффективные потенциалы, влияющие своим полем на свойства активной части – исследуемой молекулы. В указанном методе расчета присутствует также континуальная модель учета сольватации по модели Кирквуда–Онзагера: SCRF (Self - Consistent Reaction Field). Данный метод требует задания константы диэлектрической проницаемости растворителя и радиуса исследуемой молекулы.

В другой, более детальной SCRF модели поляризационного континуума [19, 62, 167, 168] (Polarized Continuum Model – PCM) полость выбирается в виде перекрывающихся сфер, описанных вокруг каждого из атомов молекулы. Их размеры, как правило, в 1.2 раза превышают размеры ванн-дер-ваальсовых сфер атомов. При этом растворитель характеризуется плотностью, диэлектрической постоянной, поверхностным натяжением и другими параметрами [62]. PCM можно понимать как наложение на молекулу внешнего электростатического поля: молекула находится в полости, на границе которой индуцируется заряд, который, в свою очередь, дает поле, действующее на молекулу [62, 165].

Недостатком континуумных моделей является то, что в них не учитывается количество и характер ориентации молекул растворителя в сольватной оболочке, не рассматриваются отдельные молекулы растворителя и идет пренебрежение электронным строением [62]. Существенным недостатком модели SCRF является сильная зависимость результатов расчетов от радиуса сферической полости в растворителе, в которую помещается молекула субстрата. Указанного недостатка лишена модель PCM.

В рассмотренных континуумных моделях растворитель трактуется в виде непрерывной диэлектрической среды.

1.7.3 Распределение электростатического потенциала

На спектрально-люминесцентные свойства молекул специфические межмолекулярные взаимодействия оказывают наибольшее влияние [62]. Это влияние может приводить не только к изменению фотофизических свойств индивидуальных молекул, но и к образованию сложных многокомпонентных молекулярных систем с существенно новыми спектральными свойствами. При исследовании фотоники молекул необходим правильный расчет и учет таких взаимодействий.

В виде начального шага для учёта межмолекулярных взаимодействий двух молекул используется метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [62, 169]. Данный метод получил своё развитие в начале 1970-х годов и стал широко применяться для изучения специфических взаимодействий и реакционной способности молекул [72]. Авторы метода исходили из того, что во многих типах межмолекулярных взаимодействий (ионные и электрофильные реакции, образование водородной связи и донорно-акцепторных комплексов) главную роль играют электрические кулоновские взаимодействия. Любую молекулу можно представить как систему ядер и электронного распределения в ограниченной области вокруг системы ядер. Такой системе положительных и отрицательных «частиц» в окружающем молекулу пространстве будет соответствовать электростатическое поле с вполне определенным потенциалом в каждой точке. МЭСП определён как энергия электростатического взаимодействия ядер и электронного распределения молекулы с положительным точечным единичным «пробным» зарядом, помещенным в заданную точку пространства, окружающего молекулу [15, 72, 88]. Метод вычисления МЭСП тождественен для любого состояния молекулы, что очень ценно для исследования фотоники многоатомных молекул. Для расчета требуются знания геометрии молекулы (координат ядер) и матрицы заселённости. Матрица заселённости вычисляется методом ЧПДП. Величина МЭСП служит интегральной характеристикой молекулы, поэтому её нельзя связывать с определенным атомом или функциональной группировкой [72]. Расчет значений МЭСП обычно приводят для изолированной индивидуальной молекулы, поэтому им должны соответствовать экспериментальные значения сродства к протону (то есть ядру атома водорода) в газовой фазе [15, 88]. В растворах на протоноакцепторную способность молекул может значительное влияние оказывать растворитель [170]. Это необходимо учитывать при интерпретации протоноакцепторной способности молекул в различных растворителях.

Наглядность метода существенно возрастает при представлении результатов вычислений величин потенциала в виде карт изолиний. Координаты минимумов значений

МЭСП на этих картах соответствуют устойчивым или квазиустойчивым точкам равновесия двух частей системы: изучаемой молекулы и единичного положительного «пробного» заряда. Физическим аналогом такого заряда является протон – ядро атома водорода. Поэтому метод МЭСП особенно эффективен при анализе реакции протонирования, образования водородной связи, полярных взаимодействий [62, 72].

2 СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАУРДАНА И ПРОДАНА

В данной главе представлены результаты квантово-химических расчетов (энергия и сила осцилляторов электронных переходов, дипольные моменты) на основе методов ЧПДП и TDDFT/B3LYP в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM с учетом неполярного растворителя - гексана. Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства при различных возможных конформациях молекул лаурдана и продана. Оценены константы скорости фотопроцессов, квантовые выходы флуоресценции. Приведены экспериментальные результаты (интерпретация спектров поглощения и флуоресценции) лаурдана и продана в неполярном растворителе гексанае.

2.1 Спектрально-люминесцентные свойства продана

Молекула продана (рисунок 3) является производной нафталина с одновременным присутствием акцепторной (пропионильная) и донорной (диметиламиногруппа) групп [14, 29]. При рассмотрении свойств молекулы важен выбор ее геометрической структуры, которая определяется путем наилучшего взаимного расположения атомов (оптимизация строения молекулы).

Оптимизация геометрии продана проводилась методом AM1 (Austin model) (пакет программ ChemOffice Ultra v.10.0). В результате была получена плоская геометрическая структура зонда. Полученный результат находится в хорошем согласии с рентгенографическими исследованиями и с данными, использованными в работе [96]. Для выявления отклонения фрагментов молекулы использован метод молекулярной динамики (МД), позволяющий имитировать молекулярное движение [120]. Расчеты проводились при комнатной температуре. Для продана были получены повороты метильных групп диметиламино группы на угол α от 0° до $\pm 55^\circ$, деформация ароматического кольца молекулы и отклонение карбонильной группы от плоскости молекулы на углы до 50° (рисунок 5).

В [96] на основании результатов работы [47] был проведен расчет геометрической структуры с отклонением диметиламино группы на угол 15° . Результаты, полученные в диссертации и в [96], показали, что отклонения диметиламино группы от плоскости молекулы не наблюдаются. Усредненные данные метода МД показали плоскую структуру нафтильного фрагмента, но полученные повороты функциональных групп вносят вклад. Таким образом, в дальнейшей работе в расчетах спектральных характеристик молекулы учитывалась нежесткость структуры молекулы, которая отражалась в повороте фрагмента – метильных групп.

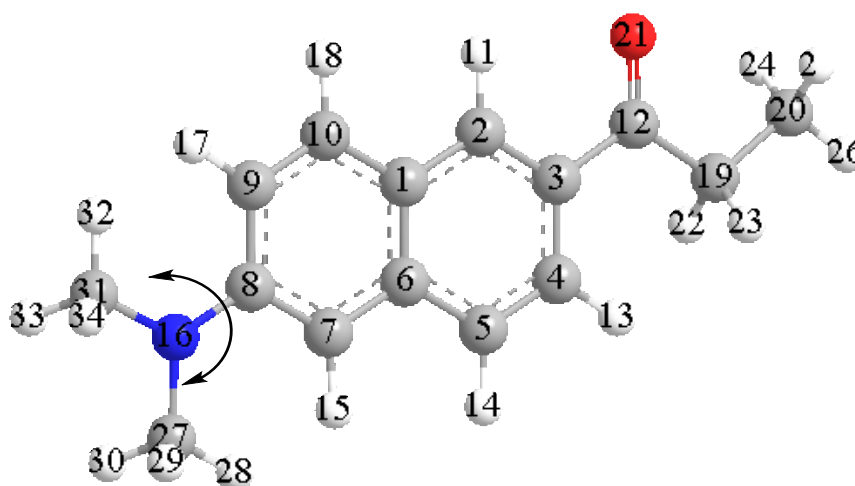


Рисунок 5 – Поворот α метильных групп диметиламино группы в молекуле продан.
Нумерация атомов

На первом этапе квантово-химические расчеты продана выполнялись на полуэмпирическом уровне методом ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией) [15, 87, 90], при параметризации которого учтен вклад универсальных взаимодействий за счет «инертного» углеводородного растворителя. В таблице 3 для полученных методом молекулярной динамики различных структур молекулы приведены значения энергии перехода E_i , силы осциллятора f_i электронных состояний.

Таблица 3 – Спектральные характеристики молекулы продан. Расчет методом ЧПДП

S_i	$\alpha=0^\circ$		$\alpha=30^\circ$		$\alpha=55^\circ$	
	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f
S_1	(360) 27810 $\pi\pi^*$	0.001	(361) 27720 $\pi\pi^*$	0.002	(350) 28620 $\pi\pi^*$	0.000
S_2	(340) 29410 $\pi\pi^*$	0.021	(353) 28360 $\pi\pi^*$	0.046	(320) 31270 $\pi\pi^*$	0.003
S_3	(326) 30650 $\pi\sigma^*$	0.008	(336) 29740 $\pi\pi^*$	0.395	(302) 33140 $\pi\pi^*$	0.315
S_4	(310) 32180 $\pi\pi^*$	0.422	(325) 30770 $\pi\pi^*, \pi\sigma^*$	0.010	(261) 38370 $\pi\pi^*, \pi\sigma^*$	0.151
S_5	(283) 35230 $\pi\sigma^*$	0.000	(286) 34990 $\pi\sigma^*$	0.004	(256) 39030 $\pi\pi^*, \pi\sigma^*$	0.017
S_6	(268) 37300 $\pi\pi^*$	0.000	(277) 36030 $\pi\pi^*$	0.109	(246) 40600 $\pi\pi^*$	0.159
S_7	(256) 39070 $\pi\pi^*$	0.405	(270) 37010 $\pi\sigma^*$	0.095	(241) 41440 $\pi\sigma^*$	0.002
S_8	(255) 39140 $\pi\sigma^*$	0.024	(260) 38480 $\pi\sigma^*$	0.192	(238) 42080 $\pi\sigma^*$	0.108
S_9	(250) 40040 $\pi\pi^*$	1.145	(251) 39890 $\pi\sigma^*$	0.831	(236) 42350 $\pi\pi^*$	0.817
S_{10}	(243) 41210 $\pi\sigma^*$	0.227	(243) 41190 $\pi\pi^*$	0.105	(228) 43820 $\pi\sigma^*$	0.002

В расчете использовалась плоская структура ($\alpha=0^\circ$), и неплоские: структура с максимальным поворотом метильных групп диметиламино-группы ($\alpha=55^\circ$) и структура со средним значением угла поворота ($\alpha=30^\circ$). Все получившиеся структуры в работе предполагаются возможными конформациями молекулы. Для всех полученных структур состояние S_1 является $\pi\pi^*$ типа, а S_2 состояние $\pi\pi^*$ - типа [171, 172]. Расчет геометрической структуры с поворотом метильных групп на 55° показал сдвиги состояний $\pi\pi^*$ и $\pi\sigma^*$ - типа в область больших и меньших частот не более чем на 1100 см^{-1} .

Состояния S_4 и S_5 при повороте групп становятся смешанного типа. Самым интенсивным по силе осциллятора для плоской структуры в длинноволновой области ($25000\text{--}35000\text{ см}^{-1}$ / $285\text{--}400\text{ нм}$) является переход $S_0 \rightarrow S_4$, а для структур с поворотом метильных групп - переход $S_0 \rightarrow S_3$. Для подтверждения правильности выбранной геометрии, проведено сравнение между теоретически рассчитанным и экспериментально полученным спектром поглощения.

Спектр поглощения продана был зарегистрирован в неполярном растворителе гексане, с концентрацией молекулы $1.3 \cdot 10^{-4}\text{ М}$ при комнатной температуре (рисунок 6) [172, 173, 174].

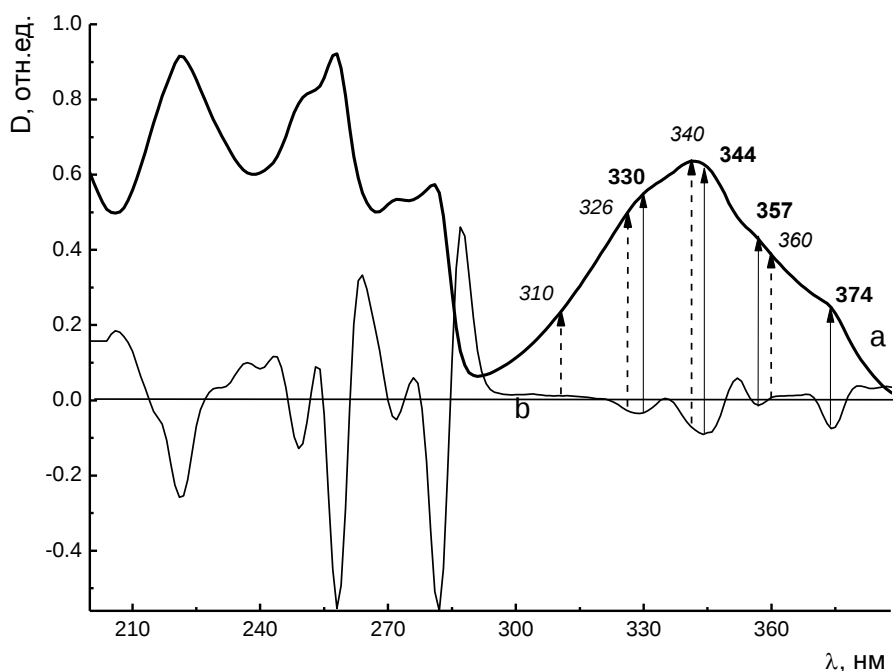


Рисунок 6 – Спектр поглощения продана в гексане (а) и вторая производная спектрофотометрии (b) (штриховая линия - расчетные данные)

В экспериментальном спектре длинноволновая полоса продана занимает интервал 10000 см^{-1} ($25700\text{--}35700\text{ см}^{-1}$ / $280\text{--}390\text{ нм}$) (рисунок 6а) и представляет собой сложную форму полосы. Представленный спектр соответствует нескольким электронным переходам. В коротковолновой области спектра, по данным второй производной спектрофотометрии, наблюдаются три глубоких минимума на 281, 259, 220 нм (35590 , 38610 , 45450 см^{-1} , соответственно), два неглубоких на 272, 250 нм (36760 , 40000 см^{-1} , соответственно) и три перегиба: 243, 234 и 217 нм (41150 , 42730 , 46080 см^{-1} , соответственно). Длинноволновую область поглощения формируют переходы с длинами волн: 374, 357, 344, 330 нм (26740 , 28010 , 29070 , 30300 см^{-1} , соответственно) [174]. Для разделения спектра был использован метод второй производной, результаты которого показали наличие четырех минимумов в данной области (рисунок 6b).

Теоретические данные для продана находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом для первых трёх областей поглощения (340, 280, 260 нм).

Оценим вклад в формирование экспериментальной полосы поглощения продана электронных переходов $S_0 \rightarrow S_i$, полученных различными расчетными методами. Авторами [47] была сделана попытка интерпретации экспериментального спектра поглощения продана в циклогексане. Сравним результаты, полученные нами методом ЧПДП и результаты, которые нашли отражение в работе [47]. В [47] интерпретация спектра поглощения продана проводилась неэмпирическими (DFT) и полуэмпирическими (AM1 и ZINDO) методами.

Приведём сравнительную таблицу (таблица 4) расчётных данных методом DFT/SCI, ZINDO/S, AM1/CISD и ЧПДП для энергий E_i (нм), сил осцилляторов переходов f_i и дипольных моментов μ_i (D) электронных состояний. Расчеты выполнены для плоской структуры молекулы.

Таблица 4 – Результаты расчета спектральных характеристик продана различными методами

	DFT/SCI ($\mu_{S0}=5.7$ D) [47]			ZINDO/S ($\mu_{S0}=6.8$ D) [47]			AM1/CISD ($\mu_{S0}=4.5$ D) [47]			ЧПДП ($\mu_{S0}=6.00$ D)			эксперимент	
	E	f	μ	E	f	μ	E	f	μ	E	f	μ	E	f
S_1	371	0.267	16.0	399	0.000	2.5	346	0.070	8.3	360	0.001	5.1	374	0.385
S_2	351	0.151	16.0	339	0.014	8.6	331	0.207	9.2	340	0.021	8.2	357	
S_3	317	0.000	1.0	320	0.554	15.0	284	0.031	2.7	326	0.008	8.2	344	
S_4	285	0.220	16.4	260	0.591	12.9	276	0.000	2.0	310	0.422	11.7	330	

При переходе к описанию уровней полного спектра, отметим, что в области 200–400 нм методы DFT/SCI, ZINDO/S, AM1/CISD дают 10 состояний, а метод ЧПДП – 20 электронных состояний. Длинноволновая полоса поглощения, согласно методу DFT/SCI и ZINDO/S, формируется тремя электронными переходами, AM1/CISD – двумя электронными переходами, а согласно методу ЧПДП – четырьмя электронными переходами.

Методом DFT/SCI для длинноволновой области продана авторы работы [47] получили природу для двух нижних синглетных состояний – $\pi\pi^*$ типа, а для третьего – $n\pi^*$ (таблица 4). Но распределение интенсивности в первых двух полосах не соответствует экспериментальному спектру (переходу $S_0 \rightarrow S_1$ соответствует меньшее значение силы осциллятора, по сравнению с переходом $S_0 \rightarrow S_2$). В методе ZINDO/S указывается, что нижнее состояние – $n\pi^*$ типа, второе и третье – $\pi\pi^*$ типа [47]. Обращая внимание на величину силы осциллятора можно увидеть, что она для состояния S_2 меньше, чем в S_3 примерно в 40 раз. Метод AM1/CISD даёт такую же природу первых двух состояний как и метод DFT/SCI [47]. Для состояний S_1 и S_2 в случае AM1/CISD наблюдается обратное

распределение сил осциллятора по сравнению с методом DFT/SCI. Результаты метода AM1/CISD не согласуются с данными, полученными нами по природе первого возбужденного состояния и по силам осцилляторов переходов.

Можно видеть, что результаты, полученные методом ZINDO/S и ЧПДП (природа нижнего синглетного состояния, энергия и соотношение сил осциллятора для $S_{\pi\pi^*}$) наиболее согласуются для первых трёх состояний. Для метода AM1, являющегося наиболее точным из полуэмпирических методов [120], наблюдается удовлетворительное согласие с результатами ЧПДП по положению энергетических уровней и соотношению сил осцилляторов для $\pi\pi^*$ состояний.

Порядок f , приведенный в этих методах, согласуется с экспериментальным значением, полученным для неразделенной на отдельные компоненты длинноволновой полосы. Значение f для длинноволновой полосы в этаноле рассчитано по формуле (9) и составило 0.28 [174], в гексане данная величина соответствует 0.385.

Известно, что значительное изменение в дипольных моментах при сравнительно небольших размерах основного нафталинового фрагмента предполагает сильную чувствительность молекул этих зондов к сольватохромным и сольватофлуорохромным эффектам и динамике микроструктуры в их ближайшем окружении [6]. Для определения дипольных моментов молекулы продана необходимо учитывать полученную методом молекулярной динамики нежесткость структуры. Следует упомянуть, что отклонение C=O группы от плоскости молекулы и деформация ароматических колец практически не изменяют величину дипольного момента [175].

В работе [29] указывается, что для продана на изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное приходится величина 20 D. В [141] приводится значение дипольного момента для полосы с внутримолекулярным переносом зарядом 16 D, а для локально возбужденного состояния 7.1 D. Дипольные моменты основного и возбужденного состояний продана в [10] составляют 4.5 и 8.3 D (плоская структура) и 4.2 и 6.4 D (оптимизированная геометрия), соответственно. В методе DFT/SCI [47] дипольный момент в состояниях S_1 и S_2 имеет значение 16 D. Изменение дипольного момента согласно [47] при переходе из основного в нижнее $\pi\pi^*$ для DFT/SCI метода – 10.3 D, для ZINDO/S метода – 1.9 D, а для метода AM1/CISD составляет 3.5 D. Важно отметить, что изменение дипольного момента на 1.9 D не может привести к значительному сдвигу полосы флуоресценции флуоресцентного зонда [1]. Дипольный момент, рассчитанный методом ZINDO/S, при переходе из основного в S_3 состояние составляет 8.2 D [47].

В таблице 5 приведены значения дипольных моментов для S_0 и S_1 -состояний, полученных методом ЧПДП.

Таблица 5 – Дипольные моменты основного и возбужденного состояний молекулы продана

S_i	μ , D плоская структура	μ , D поворот на 30°	μ , D поворот на 55°
S_0	6.0	5.6	4.9
$S_1(n\pi^*)$	5.1	5.1	8.1
$S_2(\pi\pi^*)$	8.2	7.9	8.7
$S_3(\pi\pi^*)$	8.2	9.7	4.8
$S_4(\pi\sigma^*)$	11.7	8.1	7.9

Проанализируем полученные данные. Относительно состояния S_0 при электронном возбуждении в S_1 -состояние значение дипольного момента уменьшается для плоской структуры и структуры с поворотом метильных групп на 30° и увеличивается при повороте метильных групп на 55° . Наибольшее изменение дипольного момента для молекулы продана наблюдается при электронном возбуждении в S_4 - состояние для плоской структуры и отличается от дипольного момента основного состояния на 6 D [176, 177]. Дипольный момент, полученный в работе при переходе $S_0 \rightarrow S_4$ для плоской структуры молекулы методом ЧПДП, находится в соответствии с данными, полученными в [41, 43, 45, 178] теоретическими и экспериментальными подходами (таблица 6).

Таблица 6 – Дипольные моменты для молекулы продана в основном и возбужденном состояниях различными методами

	Catalan et al. [43]	Bunker et al. [45]	Balter et al. [41]	Baumann et al. [178]	ЧПДП
μ_0 (D)	4.7	2.9	3	4.7	6.0
μ_s (D)*	11.7	9.8	10.9	12.4	11.7

Примечание: μ_s – дипольный момент, который относится к возбужденному состоянию

Для определения роли донорной диметиламино-группы в формировании полос поглощения и спектральных характеристик молекулы продана – рассмотрена молекула прона / PRON (6-пропионил нафталин) (рисунок 7).

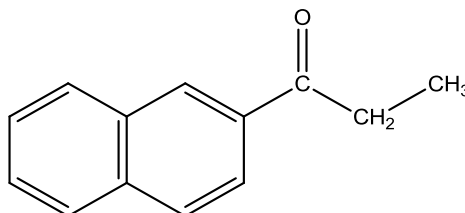


Рисунок 7 – Структура молекулы прона

Молекула прона также является флуоресцентным зондом, замещенной нафталина, но в отличие от продана содержит только пропионильную группу [174]. Оптимизация геометрической структуры прона проводилась как и для молекулы продана методом AM1 (пакет программ ChemOffice Ultra v.10.0). В результате была получена плоская

геометрическая структура. Для оценки влияния диметиламиногруппы приведём сравнительную таблицу со спектральными характеристиками молекул прона и продана (таблица 7). В таблице приведены расчётные данные, полученные методом ЧПДП для энергий E_i , сил осцилляторов переходов f_i и дипольных моментов μ_i молекул для различных электронных переходов.

Стоит отметить, что для молекулы продана и прона положение $\pi\pi^*$ состояния отличаются на 830 см^{-1} и согласуется с положением $\pi\pi^*$ -состояния молекулы 2-нафталинальдегида [179]. В рассчитанном спектре молекул прона и продана в области $200\text{--}400\text{ нм}$ ($25000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$) наблюдаются шесть разрешенных $\pi\pi^*$ -состояний (таблица 7). При переходе от продана к прону для этих состояний отмечается сильное смещение ($3000\text{--}4500\text{ см}^{-1}$) в область больших частот. Сила осциллятора при этом уменьшается не более чем в 2 раза, кроме состояния S_6 продана. Для этого состояния величина силы осциллятора увеличивается в 2 раза и становится равной 1.

Таблица 7 –Спектральные характеристики молекул продана и прона в геометрии основного состояния. Расчет методом ЧПДП

S_i	Прон ($\mu_{S0}=4.0\text{ D}$)			Продан ($\mu_{S0}=6.0\text{ D}$)		
	$E\text{ (нм), см}^{-1}$	f	μ, D	$E\text{ (нм), см}^{-1}$	f	μ, D
S_1	(349) 28640 $\pi\pi^*$	0.000	1.3	(360) 27810 $\pi\pi^*$	0.001	5.1
S_2	(306) 32660 $\pi\pi^*$	0.026	4.8	(340) 29410 $\pi\pi^*$	0.021	8.2
S_3	(275) 36360 $\pi\pi^*$	0.170	5.6	(326) 30650 $\pi\sigma^*$	0.008	8.2
S_4	(248) 40350 $\pi\sigma^*$	0.000	3.3	(310) 32180 $\pi\pi^*$	0.422	11.7
S_5	(235) 42590 $\pi\pi^*$	1.158	5.2	(283) 35230 $\pi\sigma^*$	0.000	11.8
S_6	(234) 42790 $\pi\sigma^*$	0.003	7.6	(268) 37300 $\pi\pi^*$	0.000	6.3
S_7	(225) 44480 $\pi\pi^*$	0.226	6.9	(256) 39070 $\pi\pi^*$	0.405	11.7
S_8	(225) 44540 $\pi\sigma^*$	0.007	3.6	(255) 39140 $\pi\sigma^*$	0.024	7.7
S_9	(224) 44640 $\pi\sigma^*$	0.006	3.5	(250) 40040 $\pi\pi^*$	1.145	6.9
S_{10}	(221) 45220 $\pi\pi^*$	0.048	3.8	(243) 41210 $\pi\sigma^*$	0.227	9.7
S_{11}	(217) 45910 $\pi\pi^*$	0.726	4.3	(240) 41690 $\pi\sigma^*$	0.004	10.8
S_{12}	(212) 47160 $\pi\sigma^*$	0.000	5.4	(239) 41800 $\pi\pi^*$	0.002	7.1
S_{13}	(211) 47320 $\pi\pi^*$	0.000	4.2	(235) 42490 $\pi\sigma^*$	0.176	8.6
S_{14}	(207) 48260 $\pi\sigma^*$	0.000	5.3	(227) 44060 $\pi\sigma^*$	0.025	9.7
S_{15}	(203) 49240 $\pi\pi^*$	0.110	4.2	(226) 44220 $\pi\pi^*$	0.000	8.5
S_{16}	(202) 49550 $\pi\pi^*$	0.000	4.3	(221) 45215 $\pi\pi^*$	0.181	8.7
S_{17}	(201) 49800 $\pi\sigma^*$	0.002	6.7	(219) 45660 $\pi\sigma^*$	0.003	6.0
S_{18}				(213) 47000 $\pi\sigma^*$	0.009	8.2
S_{19}				(211) 47430 $\pi\pi^*$	0.003	9.7
S_{20}				(209) 47780 $\pi\pi^*$	0.002	4.7

Проведем сравнение полученных значений дипольного момента молекулы продана с данными, имеющимися для молекулы прона. Значения дипольных моментов для основного состояния составляют 3.3 D , 4.9 D , 3.2 D и 4.0 D методами DFT/SCI, ZINDO/S, AM1/CISD [47] и ЧПДП, соответственно. Видно, что наличие диметиламиногруппы приводит к увеличению дипольного момента в основном состоянии на 2 D [180].

Для молекулы прон отсутствуют данные по экспериментальным исследованиям. Стоит отметить, что полученный рассчитанный электронный спектр поглощения сопоставим со спектром нафталина со слабым акцепторным заместителем. Состояния S_2 и S_3 являются явно выраженными состояниями нафталина. Проведена интерпретация орбитальной природы в молекулах прон и продан в геометрии основного состояния. По результатам рассмотрения вклада АО в МО была определена локализация как занятых МО, так и вакантных МО, формирующих волновые функции электронно-возбужденных состояний (Приложение Б, рисунки Б1, Б2). Все первые состояния $\pi\pi^*$ - типа в молекуле продан содержат вклад молекулярной орбитали, связанной с диметиламиногруппой. Включение донорного заместителя приводит к сдвигу спектра в красную область.

Для исследования флуоресцентных свойств продана необходимо провести расчёт молекулы в геометрии возбуждённого состояния [72], поскольку во флуоресцентном состоянии возможна перестройка геометрии молекулы. Изменения связаны с тем, что после вертикального франк-кондоновского перехода до процесса испускания в молекуле протекают релаксационные процессы, что проявляется в смещении спектра испускания относительно спектра поглощения [62].

Геометрия возбужденного состояния молекулы продана рассчитывалась по методике, приведенной в [96]. Чтобы определить изменение геометрии при возбуждении, рассчитывались заселенности связей P_{AB} (по Малликену) в основном и возбуждённом состояниях. Предполагалась известная линейная зависимость между длиной и заселенностью связи [96]. Геометрия возбужденного состояния получена на основе оптимизированной структуры молекулы и с учетом результатов метода молекулярной динамики. Получившаяся геометрическая структура молекулы продана в геометрии возбужденного состояния – плоская. Данный результат согласуется с [96].

Для возбуждения флуоресценции продана используются длины волн из области длинноволновой полосы поглощения. При рассмотрении спектра флуоресценции молекулы продана в гексане (рисунок 8) следует отметить, что наблюдается максимум, соответствующий 398 нм (25100 см^{-1}). При изменении длины волны возбуждения наблюдается перегиб в области 412 нм (24270 см^{-1}), который подтверждается наличием минимума во второй производной спектра флуоресценции.

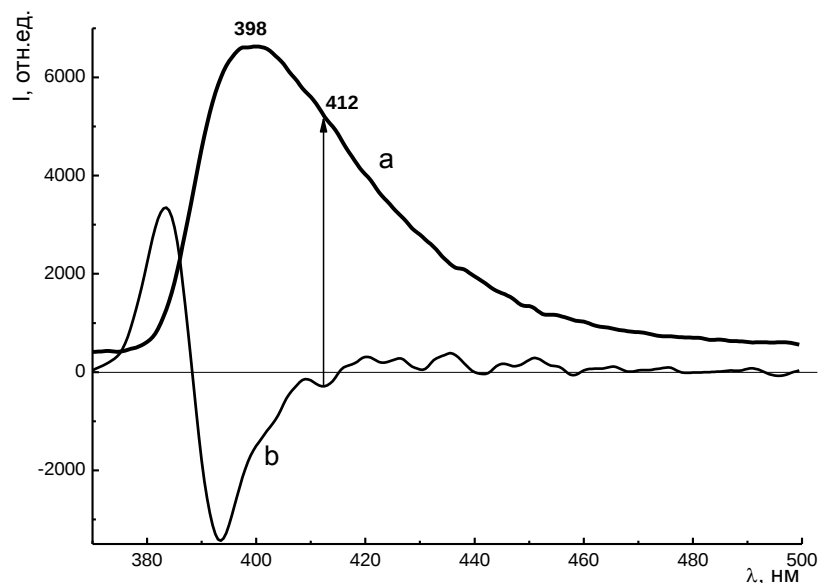


Рисунок 8 – Спектр флуоресценции продана в гексанае (а) и вторая производная спектрофотометрии (b)

Величина стоксова сдвига составляет 3970 см^{-1} . Поскольку спектры поглощения и флуоресценции регистрировались в неполярном растворителе гексанае, то стоксов сдвиг в основном связан с изменением геометрии молекулы при электронном возбуждении [62]. В [20] указано, что для молекулы продана проведено экспериментальное разделение спектров флуоресценции с помощью метода временных измерений. Согласно им, спектр флуоресценции продана в неполярном растворителе сформирован двумя электронными переходами, расстояние между которыми соответствует 1000 см^{-1} [20]. Для продана закон зеркальной симметрии не выполняется.

На основе полученной геометрии возбужденного состояния продана проведены квантово-химические расчеты. Пакет квантово-химических программ позволяет рассчитать константы скорости излучательных и безызлучательных процессов с использованием волновых функций, полученных методом ЧПДП [62]. По результатам расчета построена схема энергетических уровней электронно-возбужденных состояний для плоской структуры молекулы, рассчитаны константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов (рисунок 9). Нижнее возбужденное состояние для молекулы продана $\pi\pi^*$ типа. Квантовый выход флуоресценции молекулы продана из S_1 нижнего состояния составляет $2.4 \cdot 10^{-4}$ [171, 173-175].

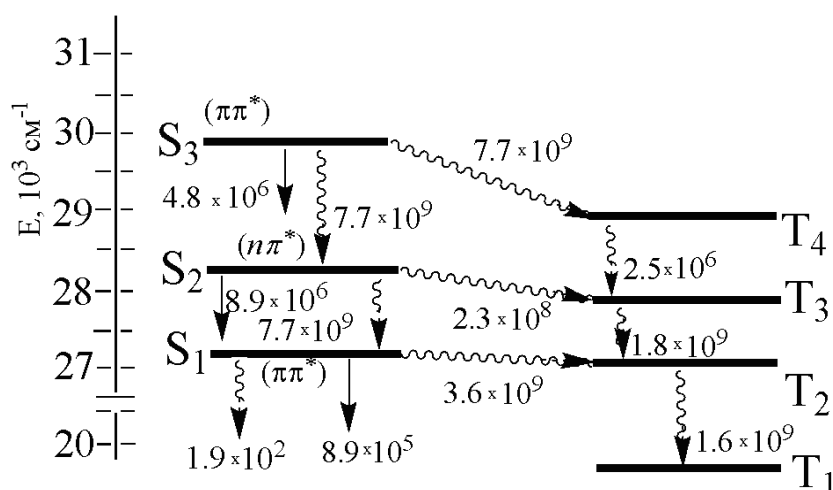


Рисунок 9 – Схема энергетических уровней и фотопроцессов в молекуле продана (геометрия возбужденного состояния)

Поскольку в молекуле продан присутствуют электронно-донорная и электронно-акцепторная группы, то электронная плотность распределена между двумя этими группами. Результаты распределения электронной плотности представлены в таблице 8. Нумерация атомов в молекуле представлена на рисунке 5. Анализ полученных данных показал, что в основном состоянии продана (оптимизированная геометрия) самый сильный отрицательный заряд локализован на атомах кислорода и азота, причем заряд на атоме кислорода (-0.576) в два раза превышает величину заряда на атоме азота (-0.247). Небольшие отрицательные заряды локализованы на атомах углерода углеводородной цепочки и ароматического кольца. Заметим, что эффективные заряды на атомах кислорода в состояниях S_1 и S_2 существенно отличаются. В состоянии S_1 для молекулы продан электронная плотность увеличивается на атомах нафтильного фрагмента (таблица 8). Электронное возбуждение в S_2 -состояние за счет перераспределения электронной плотности на атомах в продане приводит к переносу заряда от донорного фрагмента к акцепторному фрагменту: заряд значительно уменьшается на атоме азота (-0.079) и увеличивается на атоме кислорода (-0.611).

Таблица 8 – Распределение заряда в основном и возбужденных состояниях для плоской структуры молекулы продана (оптимизированная геометрия)

	N ₁₆	O ₂₁	C _{21(C=O)}	C ₁₀	C ₉	C ₇	C ₆	C ₅	C ₂	C ₁
S_0	-0.247	-0.576	0.467	0.000	-0.067	-0.082	0.030	-0.070	0.034	-0.010
$S_1(n\pi^*)$	-0.261	-0.009	0.379	-0.079	-0.130	-0.148	-0.023	-0.095	-0.080	-0.059
$S_2(\pi\pi^*)$	-0.079	-0.611	0.359	-0.031	-0.068	-0.014	-0.028	-0.045	-0.009	0.022
$S_3(\pi\sigma^*)$	-0.250	-0.513	0.403	-0.073	-0.178	-0.148	-0.075	-0.083	-0.009	-0.068
$S_4(\pi\pi^*)$	-0.037	-0.627	-0.197	-0.066	-0.056	0.029	0.012	-0.056	-0.123	0.040

Отметим, что для молекулы продана самое сильное изменение (увеличение) заряда на кислороде (-0.627) наблюдается в состоянии S_4 , при дипольном моменте 11.7 D. Это состояние является зарядопереносным для молекулы [176, 180].

Проанализируем распределение электронной плотности при учете нежесткости структуры продана (таблица 9).

Таблица 9 – Заряды на атоме кислорода и азота для плоской структуры продана и структуры с поворотом

Состояние	оптимизированная плоская геометрия		поворот метильных групп 55°	
	N	O	N	O
S_0	-0.247	-0.576	-0.320	-0.572
$S_1(n\pi^*)$	-0.261	0.009	-0.323	0.009
$S_2(\pi\pi^*)$	-0.079	-0.611	-0.109	-0.609

В состоянии S_0 отрицательный заряд на атоме кислорода в два раза превышает заряд на атоме азота как для плоской, так и для неплоской (с поворотом диметиламино-группы) структур. При сравнении распределения электронной плотности в состояниях S_0 , S_1 , S_2 при повороте метильных групп на угол 55° отмечается увеличение значения отрицательных зарядов на атоме азота на 11–18 %, и незначительное уменьшение на атоме кислорода. В $n\pi^*$ -состоянии заряд на атоме азота сопоставим с соответствующим значением в состоянии S_0 , а на атоме кислорода практически становится равным нулю. При переходе из основного в возбужденное $\pi\pi^*$ -состояние заряд на атоме кислорода для обеих структур увеличивается примерно на 7% [171].

Распределение электронной плотности в основном и флуоресцентном состояниях несет информацию о донорно-акцепторных свойствах отдельных фрагментов молекул. Вблизи центра с повышенной электронной плотностью могут располагаться атомы или фрагменты молекулы, несущие положительный заряд и экранирующие его [62]. В такой ситуации проводится анализ результатов расчета молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [15], дающий представление об энергии взаимодействия пространственно распределенного заряда молекулы с положительным пробным зарядом в точках пространства вокруг молекулы [62]. Расчёт МЭСП проводился в деортогонализированном базисе. Величины минимумов МЭСП в основном и возбужденном S_1 состояниях приведены в таблице 10. Для молекулы продана установлено, что значения потенциалов МЭСП могут быть локализованы в плоскости, над и под плоскостью молекулы. Таким образом, для продана в основном состоянии взаимодействие с протонодонорным растворителем возможно по атому кислорода карбонильной группы (-397.63, -396.11 кДж/моль) в плоскости молекулы и по атому азота диметиламино-группы. Минимум по азоту локализован под плоскостью молекулы (таблица 10). В состоянии S_1

для продана минимум МЭСП проявляется по атому азота (-225.95 кДж/моль), локализованного вне плоскости молекулы. Небольшой внеплоскостной минимум, в 2.3 раза меньший по величине, относительно минимума по атому азота, наблюдается вблизи атома кислорода.

Таблица 10 – Значения минимумов МЭСП (кДж/моль) для геометрии основного состояния молекулы продана на атомах кислорода и азота

Состояние	Атом азота	Атом кислорода
S_0	-220.0, $z = -1.2$	-397.63, -396.11, $z = 0.0$
$S_1, \pi\pi^*$	-225.95, -147.37, $z = 1.3$	-97.95, $z = 2.0$
$S_2, \pi\pi^*$	–	-543.6 -459.0 $z = 0.0$
$S_4, \pi\pi^*$	–	-416.8, $z = 1.0$ -543.7, $z = 1.7$
Примечание: z -расстояние от плоскости молекулы (Å)		

В нижнем возбужденном S_2 состоянии $\pi\pi^*$ типа имеются минимумы по атому кислорода карбонильной группы (-543.6, -459.0 кДж/моль), расположенные в плоскости молекулы. В состоянии S_4 для молекулы продана, для которого ранее было показано, что наблюдается наибольшее значение дипольного момента, основным центром взаимодействия является атом кислорода и атомы углерода ароматического скелета, локализованные на расстоянии от плоскости молекулы.

Таким образом, согласно полученным данным, основным центром специфического взаимодействия продана с протонодонорным растворителем в основном состоянии являются карбонильная и диметиламино группы. В возбужденном $\pi\pi^*$ состоянии - является атом кислорода карбонильной группы [181].

На рисунке 10 представлена карта изолиний МЭСП в плоскости ху, приведенная для наглядной интерпретации возможных центров взаимодействия молекулы с протонодонорным растворителем.

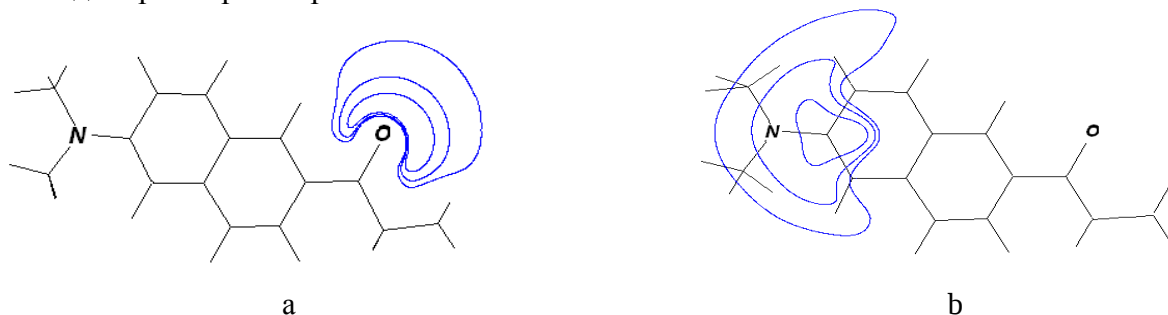


Рисунок 10 – Карта изолиний МЭСП для продана (а – $S_0, z = 0.0$ Å, б– $S_0, z = -1.2$ Å)

На втором этапе исследования спектрально-люминесцентных свойств продана был применен неэмпирический подход. Оптимизация геометрии основного состояния

молекулы продана выполнена в рамках метода DFT. Дальнейший расчет энергии вертикальных синглетных состояний, силы осциллятора и дипольного момента для геометрии основного и возбужденного состояний проводился в рамках метода TDDFT (time-dependent density functional theory) [182] с функционалом B3LYP и базиса атомных орбиталей TZV (пакет программ GAMESS US) [16]. Используемые алгоритмы: квадратичная аппроксимация QA (второй этап) и прямой метод Ньютона-Рафсона NR (третий этап) (пакет программ GAMESS US) [16]. *Ab initio* расчеты проводились на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского госуниверситета [183]. Расчеты с учетом растворителя проведены методом PCM (Polarized Continuum Model).

Полученная оптимизированная геометрия молекулы продана в S_0 состоянии методом DFT/B3LYP с использованием алгоритмов QA и NR – плоская. Все вычисленные колебательные частоты действительные. Расчет показал, что с увеличением угла поворота как диметиламино, так и додеканоильной группы полная энергия зонда уменьшается. На основании полученных данных была выполнена оптимизация геометрии молекулы лаурдана в S_0 состоянии методом DFT/B3LYP с использованием алгоритмов QA и NR, начиная от конформации зонда с поворотом диметиламиногруппы на угол 60° и от конформации зонда с поворотом додеканоильной группы на 90° . На основании результатов оптимизации молекулы получено, что N-TICT и O-TICT конформации в основном состоянии продана отсутствуют.

В таблице 11 приведены результаты расчета положений энергетических уровней E_i , сил осциллятора f_i и дипольных моментов μ_i продана в геометрии основного состояния молекулы, выполненные методом TDDFT/B3LYP в газовой фазе и в циклогексане (в рамках модели IEFPCM).

Таблица 11 – Спектральные характеристики молекулы продана в газовой фазе и в циклогексане для геометрии основного состояния.

	газовая фаза, μ (S_0)=5.9 D		циклогексан, μ (S_0)=6.8 D	
	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f
S_1	(358) 27930	0.286	(373) 26810	0.430
S_2	(328) 30470	0.068	(334) 29930	0.091
S_3	(228) 30510	0.011	(322) 31080	0.000
S_4	(278) 35920	0.254	(287) 34830	0.308
S_5	(254) 39420	0.000	(253) 39560	0.399
S_6	(249) 40090	0.242	(247) 40490	0.000

Сопоставим полученные энергетические переходы и силы осциллятора с экспериментальными данными (рисунок 6). Согласно им, длинноволновой полосе

поглощения продана ($25000\text{--}35000\text{ см}^{-1}$) соответствуют 3 электронных перехода. Нижнее S_1 состояние $\pi\pi^*$ типа – разрешенное.

Оптимизация геометрии молекулы S_1 состояния проводилась также на основе DFT/B3LYP метода с алгоритмами QA и NR (пакет программ GAMESS US [16]). Исходная геометрия зонда соответствовала геометрии S_0 - состояния. Получено, что N-TICT и O-TICT конформации в состоянии S_1 продана также отсутствуют.

2.2 Спектрально-люминесцентные свойства лаурдана

Молекула лаурдана от молекулы продана отличается длиной углеводородной цепочки (рисунок 2).

На начальном этапе исследования была проведена оптимизация структуры. Геометрическая структура лаурдана оптимизирована методом молекулярной механики с силовым полем MM2 (пакет программ ChemOffice Ultra v.10.0). В результате получена плоская геометрическая структура зонда [184]. Для выяснения параметров отклонения фрагментов молекулы проводилась имитация молекулярного движения с использованием метода молекулярной динамики (при $T = 293\text{ К}$). Длина молекулярно-динамической траектории составила 7000 шагов. Анализ полученных данных показал, что отклонений диметиламино-группы от плоскости молекулы на угол не происходит. Наблюдаются повороты метильных групп диметиламино-группы на углы от 0° до $\pm 60^\circ$ (рисунок 11), имеется деформация ароматического кольца молекулы и отклонение карбонильной группы от плоскости молекулы на углы до $\pm 50^\circ$ [171, 185]. Деформация ароматического кольца проявлялась в изменении длины связей между атомами углеродов, причем деформация наблюдалась для кольца, расположенного со стороны углеводородной цепочки. Для родственной молекулы - продана методом молекулярной динамики получен максимальный поворот диметиламино группы на $\alpha = \pm 55^\circ$.

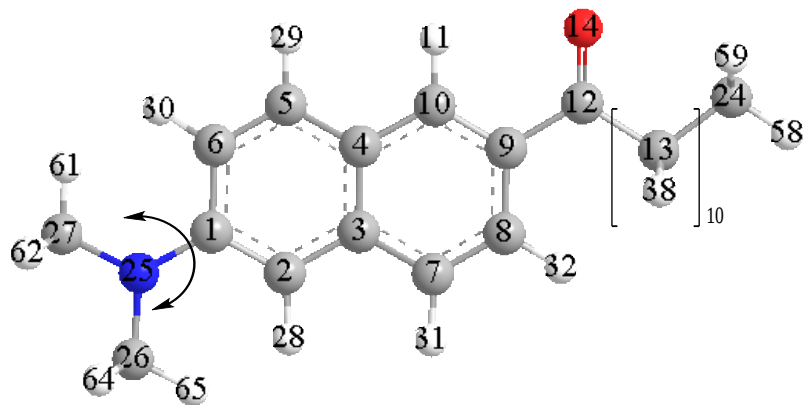


Рисунок 11 – Повороты α метильных групп в молекуле лаурдана. Нумерация атомов, выбранная при оптимизации

Квантово-химические расчеты на первом шаге исследования проводились методом ЧПДП, в параметризации метода которого учтен вклад универсальных взаимодействий [72]. Расчет геометрии основного состояния лаурдана методом ЧПДП проводился для оптимизированной структуры молекулы.

На основании полученных данных методом молекулярной динамики для лаурдана при расчетах была учтена структурная нежесткость молекулы. Показано, что лаурдан может существовать в плоской и неплоской конформациях [186, 187]. Под неплоской конформацией молекулы подразумеваются возможные отклонения и повороты фрагментов молекулы.

Таким образом, рассмотрены спектральные характеристики для различных структур молекулы, полученные методом молекулярной динамики. В таблице 12 приведены расчётные данные методом ЧПДП для энергии E_i , сил осцилляторов перехода f_i электронных состояний трех структур лаурдана.

Таблица 12 – Спектральные характеристики молекулы лаурдан. Расчет методом ЧПДП

S_i	$\alpha=0^\circ$		$\alpha=30^\circ$		$\alpha=60^\circ$	
	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f	E (нм), см^{-1}	f
S_1	(340) 29280 $\pi\pi^*$	0.000	(342) 29190 $\pi\pi^*$	0.000	(341) 29310 $\pi\pi^*$	0.000
S_2	(327) 30550 $\pi\pi^*$	0.037	(326) 30630 $\pi\pi^*$	0.033	(317) 31490 $\pi\pi^*$	0.006
S_3	(300) 32910 $\pi\pi^*$	0.402	(304) 32830 $\pi\pi^*$	0.383	(298) 33540 $\pi\pi^*$	0.302
S_4	(265) 37690 $\pi\sigma^*$	0.000	(263) 37950 $\pi\sigma^*$	0.000	(259) 38540 $\pi\pi^*$	0.126
S_5	(250) 40090 $\pi\pi^*$	0.673	(251) 39830 $\pi\pi^*$	0.736	(254) 39350 $\pi\sigma^*$	0.006
S_6	(249) 40150 $\pi\sigma^*$	0.005	(247) 40400 $\pi\sigma^*$	0.089	40830 $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$	0.259
S_7	(243) 41190 $\pi\pi^*$	0.340	(246) 40690 $\pi\pi^*$	0.014	(238) 42060 $\pi\sigma^*$	0.007
S_8	(241) 41490 $\pi\sigma^*$	0.003	(239) 41750 $\pi\sigma^*$	0.013	(231) 43230 $\pi\sigma^*$	0.020
S_9	(233) 42920 $\pi\pi^*$	0.638	(233) 42820 $\pi\pi^*$	0.673	(228) 43780 $\pi\pi^*$	0.720
S_{10}	(232) 43070 $\pi\sigma^*$	0.008	(232) 43070 $\pi\sigma^*$	0.000	(225) 44520 $\pi\sigma^*$	0.001

Рассматривались структуры с углом поворота на 60° (максимум угла поворота метильных групп), на 30° (промежуточный угол) и 0° (в связи с тем, что оптимизированная структура плоская).

Переход в состояние S_1 является запрещенным, а переход $S_0 \rightarrow S_3$ разрешен для всех трех структур. Поворот диметиламино-группы приводит к появлению состояний смешанного типа.

Спектр поглощения лаурдана был снят в неполярном растворителе гексане, при концентрации молекулы 2.1×10^{-4} М при комнатной температуре (рисунок 12) [171].

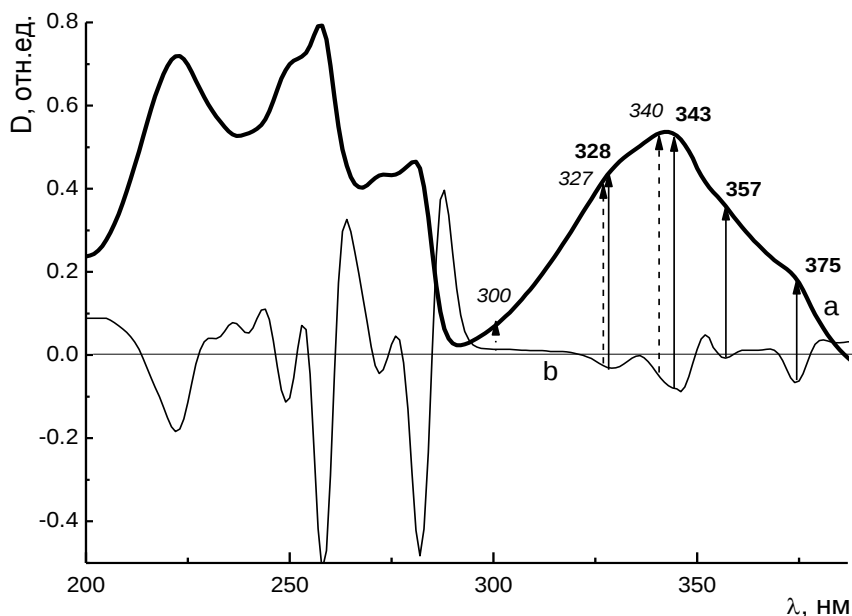


Рисунок 12 – Спектр поглощения лаурдана в гексане (а) и вторая производная спектрофотометрии (b) (штриховая линия - расчетные данные)

Данный спектр лежит в интервале от 200 до 400 нм (25000–50000 см^{-1}). Длинноволновая полоса лаурдана в спектре поглощения имеет сложный вид и в область полосы поглощения попадают переходы $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, соответствующие 26670 см^{-1} (375 нм), 28010 см^{-1} (357 нм), 29150 см^{-1} (343 нм) и 30490 см^{-1} (328 нм). Для разделения спектра нами был использован метод второй производной. Переход $S_0 \rightarrow S_3$ соответствует максимуму полосы поглощения в области 25000–35000 см^{-1} .

Следует заметить, что каждая структура имеет свои спектральные характеристики и вносит свой вклад в соответствующую полосу поглощения. В электронном спектре поглощения от 200 до 400 нм выделяем четыре области: переходы S_1 , S_2 , S_3 – первая область, переходы S_4 , S_5 , S_6 – вторая область, третья область – S_7 , S_8 , и четвертая область – S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} . В каждом диапазоне присутствуют все конформации, но лишь с различным весом. В коротковолновой области спектра поглощения лаурдана в гексане (34000–50000 см^{-1}) результаты второй производной показывают пять переходов: 35340 см^{-1} (283 нм), 36760 см^{-1} (272 нм), 38170 см^{-1} (262 нм), 40160 см^{-1} (249 нм), 44840 см^{-1} (223 нм).

Молекула лаурдана характеризуется значительным электрическим дипольным моментом. Величина варьируется в интервале от 3.8 до 5 D для основного и от 7.6 до 19.8 D для состояния S_1 [6, 11, 43, 57]. В работе [11] методом PM3 были рассчитаны дипольные моменты, равные 4.0 и 7.6 D для S_0 и S_1 состояний, соответственно. Брозисом [6, 11] приводятся дипольные моменты (7.7 и 10.2 D), полученные методом сольватохромии, но не указывается, какое же из состояний, формирующую длинноволновую область, берется в расчет. В [20] значения дипольных моментов приводятся равные 3.76 и 10.2 D для основного и возбужденного состояний, соответственно.

В данной работе, учитывая возможные повороты диметиламино-группы от плоской структуры, были рассчитаны значения дипольных моментов (таблица 13).

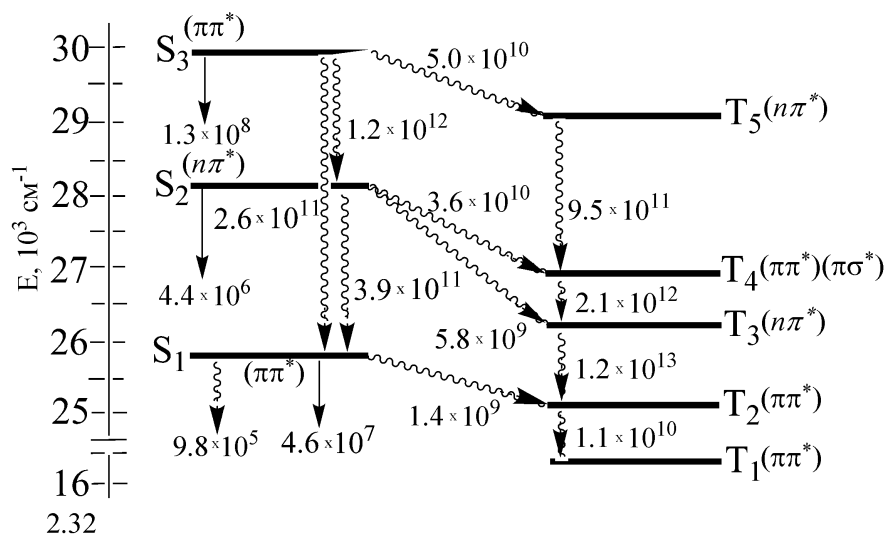
Таблица 13 – Дипольные моменты основного и возбужденного состояний молекулы лаурдана

S_i	μ , D плоская структура	μ , D поворот на 30°	μ , D поворот на 60°
S_0	6.3	5.7	5.5
$S_1(n\pi^*)$	2.4	2.1	1.5
$S_2(\pi\pi^*)$	8.3	8.1	7.1
$S_3(\pi\pi^*)$	11.7	11.5	11.9
$S_4(\pi\sigma^*)$	8.4	8.1	11.8

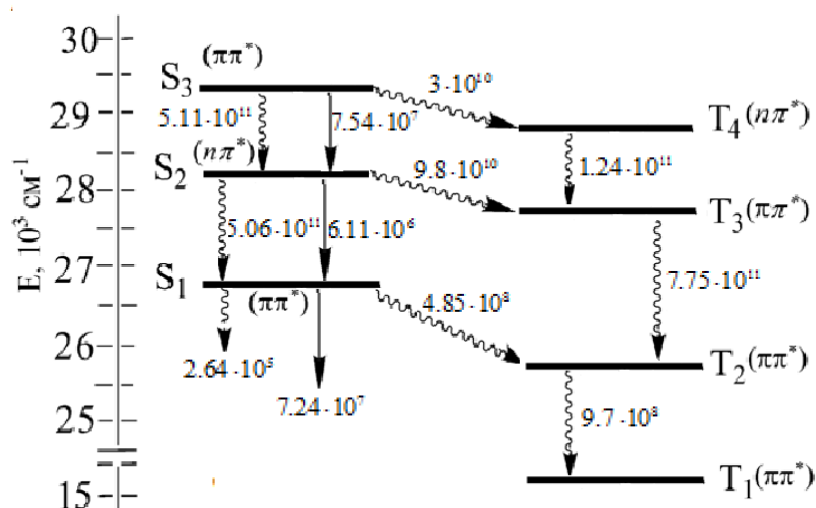
Дипольный момент основного состояния был вычислен для оптимизированной геометрии лаурдана и составляет 6.3 D. Анализ результатов показал, что при переходе из основного в нижнее $\pi\pi^*$ - состояние величина дипольного момента увеличивается в 1.5 раза, а в $n\pi^*$ - состояние уменьшается в 2.5 раза для плоской структуры и при повороте метильных групп на угол 60° . Дипольный момент в основном состоянии в среднем на 4 D больше, относительно первого возбужденного состояния. Наибольшее изменение дипольного момента для молекулы лаурдана наблюдается в состоянии S_3 и отличается от дипольного момента основного состояния на 6 D для всех структур. Отклонение C=O - группы от плоскости молекулы и деформация ароматических колец практически не изменяют величину дипольного момента исследуемых зондов.

Расчет геометрии возбужденного состояния лаурдана при полуэмпирическом подходе проводился, как и для молекулы продана, с использованием методики, приведенной в [96]. Методика основана на знании распределения эффективных зарядов на атомах в молекуле и известной линейной зависимости между длиной и заселенностью связи. Исходная геометрия зонда соответствовала геометрии S_0 состояния.

Для того, чтобы оценить вклад каждой конформации в спектр молекулы лаурдана нами были определены константы скоростей фотопроцессов и квантовые выходы флуоресценции для всех полученных плоской и неплоской структур зонда. С учетом геометрии возбужденного состояния лаурдана построена схема энергетических уровней для структур, рассчитаны константы скоростей излучательных и безызлучательных процессов (рисунок 13). Была рассмотрена плоская и неплоская (угол поворота метильных групп $\alpha=60^\circ$) структуры.



a



b

Рисунок 13 – Схемы энергетических уровней и фотопроцессов в молекуле лаурдана (геометрия возбужденного состояния), плоская структура (a) и неплоская структура (b)

На обеих схемах нижнее синглетное состояние $\pi\pi^*$ - типа [188]. По положению нижние синглетные состояния отличаются на 1000 см^{-1} для плоской и неплоской структур. Согласно схеме энергетических уровней, квантовый выход флуоресценции лаурдана для плоской структуры из состояний S_1 составляет 0.031. Для неплоской структуры ϕ составил 0.129. Радиационная константа скорости из S_1 состояния для неплоской структуры в 2 раза выше, а константа скорости интеркомбинационной конверсии в 5 раз меньше соответствующему значению для плоской структуры. По данным метода ЧПДП для плоской структуры зонда, в полосу флуоресценции лаурдана попадает один переход (25800 см^{-1}).

Для возбуждения флуоресценции лаурдана, как и продана используются длины волн возбуждения из области длинноволновой полосы поглощения.

Рассмотрим спектр флуоресценции лаурдана в инертном растворителе гексане (рисунок 14). Спектр флуоресценции лаурдана в гексане представлен при длинах волн возбуждения ($\lambda_{\text{в}}$) 250 нм, 360 нм, 380 нм.

Стоксов сдвиг для лаурдана в гексане составляет около 3950 см^{-1} . При $\lambda_{\text{в}} = 380 \text{ нм}$ можно отметить максимум 396 нм (25200 см^{-1}) и отчетливый перегиб в области 412 нм (24270 см^{-1}), которые подтверждаются наличием минимумов при применении производной спектрофотометрии.

В зависимости от $\lambda_{\text{в}}$ меняется глубина минимумов для спектров второй производной. Разница между пиками в спектрах второй производной при $\lambda_{\text{в}} = 360 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{в}} = 250 \text{ нм}$ составляет примерно 1000 см^{-1} , которая по нашему предположению является приближением к оценке конформационного барьера [113, 184].

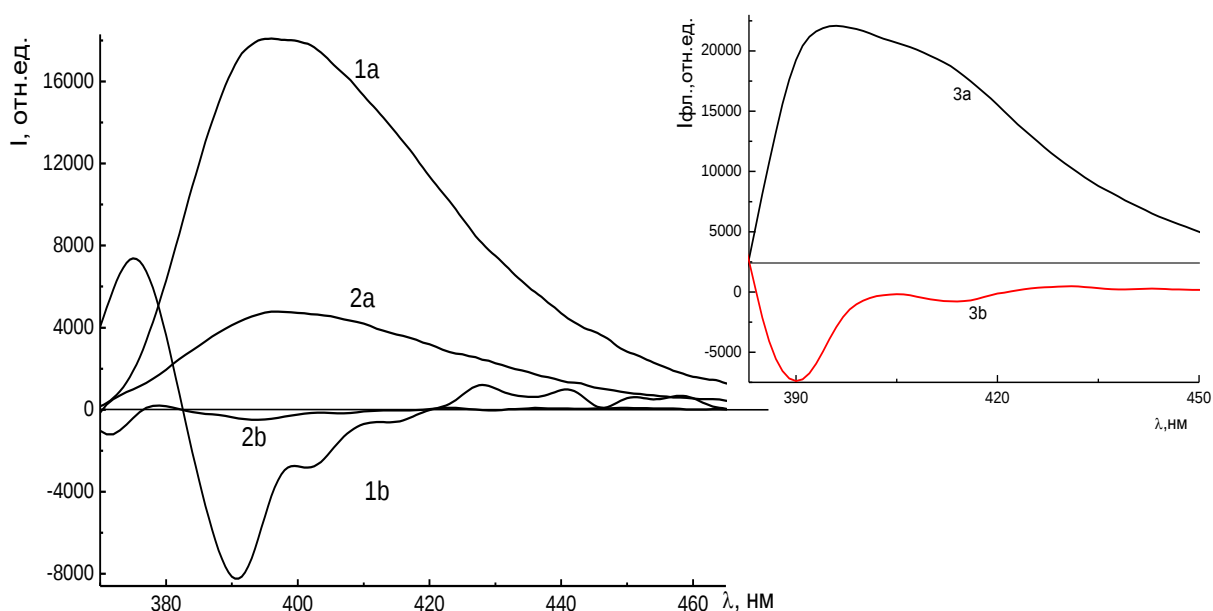


Рисунок 14 – Спектр флуоресценции лаурдана в гексане при разных длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{в}}$ (1a-250 нм, 2a-360 нм, 3a-380 нм) и результаты методом второй производной 1b, 2b, 3b, соответственно

Ранее указывалось, что для лаурдана проведено экспериментальное разделение спектров флуоресценции с помощью метода временных измерений [20]. Поскольку молекулы имеют сходные спектры, то можно предположить, что спектр флуоресценции лаурдана в неполярном растворителе также сформирован двумя электронными переходами, расстояние между которыми соответствует 1000 см^{-1} [20]. Экспериментальный спектр флуоресценции в гексане удовлетворительно описывается теоретическим расчетом, проведенным методом ЧПДП. Рассчитанный спектр флуоресценции лаурдана в гексане описывается двумя конформациями: 26800 см^{-1} для неплоской и 25800 см^{-1} для плоской.

Правило зеркальной симметрии для лаурдана в гексане не выполняется (рисунок 15).

Это позволяет предположить, что присутствует не один излучающий центр молекулы в растворе. Возможно это переход молекулы из одной конформации в другую [184].

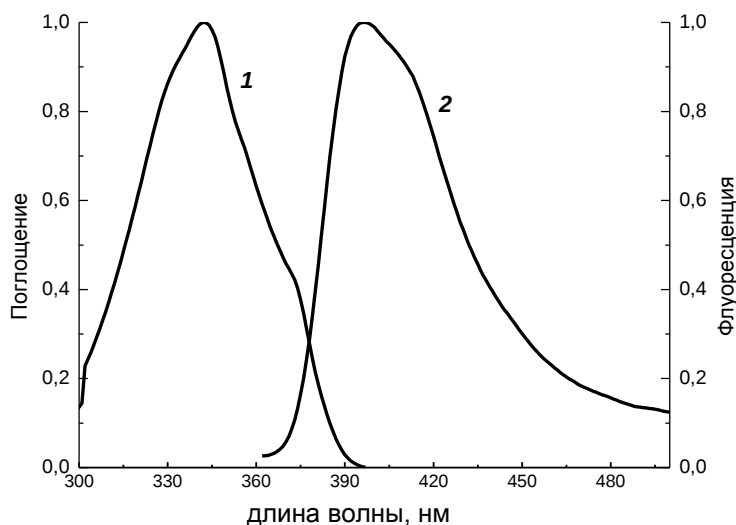


Рисунок 15 – Нормированные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) молекулы лаурдана в гексане

Поскольку в молекуле лаурдана одновременно присутствует электронно-донорная и электронно-акцепторная группы, то электронная плотность распределена между двумя этими группами. Оценка распределения электронной плотности в молекуле лаурдана проводилось в рамках метода ЧПДП (таблица 14). Заданная при расчете нумерация атомов молекулы лаурдан показана на рисунке 11. Проанализировав данные, можно отметить, что в основном состоянии самый сильный отрицательный заряд локализован на атомах кислорода (-0.574) и азота (-0.282), причем заряд на атоме кислорода в два раза превышает заряд на атоме азота. Небольшие отрицательные заряды локализованы на атомах углерода углеводородной цепочки и ароматического кольца. При переходе в состояние S_1 происходит существенное изменение заряда на атоме кислорода по сравнению с основным состоянием.

Таблица 14 – Распределение электронной плотности в основном и возбужденном состояниях молекулы лаурдан

	N ₂₅	O ₁₄	C ₁₀	C ₉	C ₈	C ₇	C ₆	C ₅	C ₃	C ₂
S_0	-0.282	-0.574	-0.027	-0.017	0.007	-0.030	-0.041	-0.016	0.030	-0.070
$S_1(n\pi^*)$	-0.294	-0.003	-0.144	-0.002	-0.029	-0.101	-0.101	-0.107	-0.027	-0.155
$S_2(\pi\pi^*)$	-0.136	-0.620	-0.078	-0.012	-0.050	-0.016	-0.061	-0.032	-0.021	-0.015
$S_3(\pi\pi^*)$	-0.102	-0.614	-0.154	-0.029	0.005	-0.024	-0.048	-0.051	0.002	0.051

В состоянии S_1 для молекулы лаурдана отрицательный заряд с атома кислорода распределяется между атомом азота и атомами углерода ароматического кольца. Электронное возбуждение в S_2 -состоянии за счет перераспределения электронной плотности приводит к переносу заряда от донорного фрагмента к акцепторному

фрагменту: заряд уменьшается на атоме азота (-0.136) и увеличивается на атоме кислорода (-0.620) [177].

Отметим, что для молекулы лаурдана наиболее весомое уменьшение заряда на азоте наблюдается в состоянии S_3 . Это же состояние для лаурдана является зарядопереносным $\pi\pi^*$ - типа.

Определение возможных центров взаимодействия с протонодонорными растворителями, было проведено при помощи метода МЭСП (таблица 15). Как показал расчет, значения потенциалов МЭСП для молекулы могут располагаться как в молекулярной плоскости, так и в пространстве над и под плоскостью молекулы. Анализ результатов (таблица 14) показал, что в основном состоянии для плоской структуры лаурдана наблюдаются 3 минимума: два из которых локализованы вблизи атома кислорода, третий – вблизи атома азота. Минимумы, связанные с атомом кислорода имеют наибольшее значение (-410.95, -330.03 кДж/моль) и локализованы в плоскости молекулы ($z=0.0$ Å). Минимум, связанный с атомом кислорода превышает в 3 раза минимум, связанный с атомом азота (-130.19 кДж/моль). Минимум МЭСП по атому азота локализован в случае плоской структуры лаурдана на расстоянии 1.2 Å от плоскости молекулы.

Таблица 15 – Результаты метода МЭСП (кДж/моль) для основного и возбужденного состояния молекулы лаурдана для плоской и неплоской структур

	S_i	N	O	атом углерода ароматического кольца	углеводородная цепочка
плоская структура	S_0	-130.19 $z = 1.2$	-410.95 -330.03 $z = 0.0$	—	—
	$S_1 (\pi\pi^*)$	—	-531.53 -455.06 $z = 0.0$	—	-18.00
	$S_1 (\pi\pi^*)$	—	-453.18 -390.60 $z = 0.0$	-73.35(C ₈) $z = 1.2$ -129.50 (C ₉) -109.85 (C ₁₀) $z = 1.6$	-18.96
Примечание: z - расстояние от плоскости молекулы (Å)					

При рассмотрении плоской структуры нижнего возбужденного состояния были получены следующие результаты: два плоскостных минимума локализованы вблизи атома кислорода СО-группы и небольшой по значению минимум лежит возле атомов углерода углеводородной цепочки. Для неплоской структуры, по сравнению с плоской, наблюдаются два минимума, расположенные в плоскости молекулы, но с меньшими значениями. Кроме того, для данного случая появляются дополнительные минимумы, локализованные вблизи атомов углерода ароматического кольца на расстоянии 1.2 Å (C₈)

и 1.6 Å (C_9 и C_{10}), их величины в 4 раза меньше значений МЭСП вблизи атомов кислорода. Минимум вблизи углеводородной цепочки при этом сохраняется [188]. Для плоской структуры в состоянии $S_2 \pi\pi^*$ - типа внеплоскостное взаимодействие молекулы лаурдана с протондонорным растворителем возможно как по атому азота, так и по атомам углерода ароматического скелета. Для молекулы лаурдана в состоянии $S_3 (\pi\pi^*$ - типа), характеризующегося наибольшим значением дипольного момента, наблюдается минимум, локализованный в плоскости молекулы вблизи атома кислорода и внеплоскостной минимум МЭСП вблизи атомов углерода углеводородной цепочки. Взаимодействие по углеводородной цепочке подтверждается использованием лаурдана как флуоресцентного зонда при изучении липидных мембран [1]. Атом кислорода остается при этом более эффективным центром взаимодействия. Таким образом, в возбужденном состоянии основным центром специфического взаимодействия, который отвечает за значительный сдвиг в спектрах флуоресценции молекул – зонда, является атом кислорода [181]. Для наглядности взаимодействия по атому кислорода на рисунке 16 приведена карта изолиний МЭСП в плоскости XY для плоской структуры.

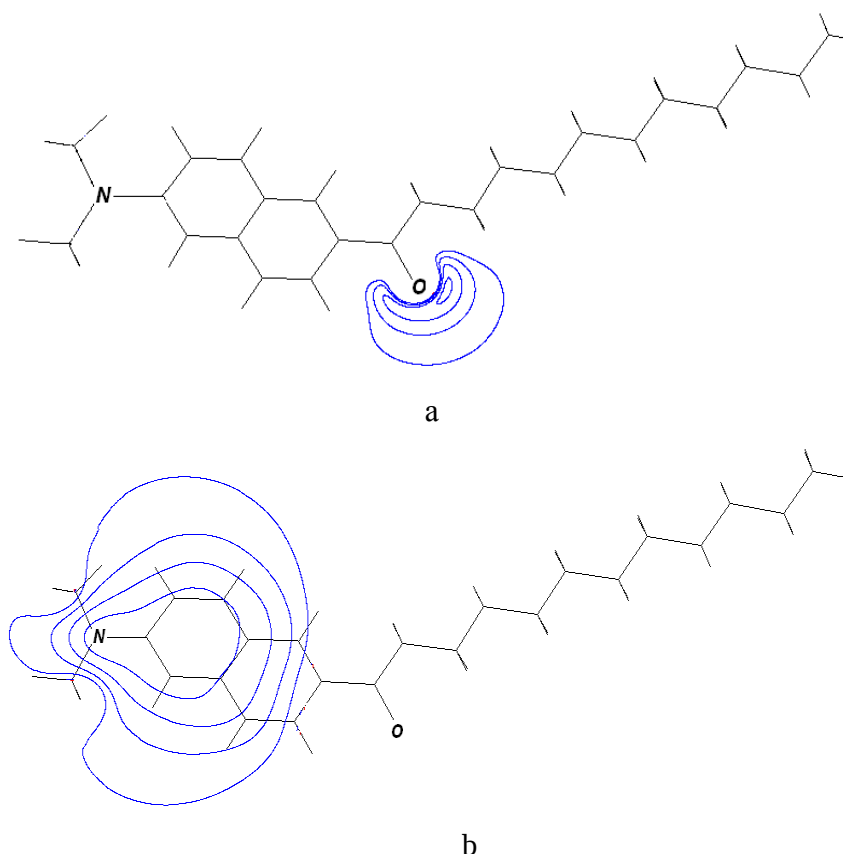


Рисунок 16 – Карты изолиний МЭСП для лаурдана (а – S_0 , $z = 1.0$ Å, б – S_0 , $z = 0.0$ Å)

На втором этапе оптимизация геометрии основного состояния молекулы лаурдан выполнена в рамках метода DFT с функционалом B3LYP. Дальнейший расчет энергии

вертикальных синглетных состояний, силы осциллятора и дипольного момента для геометрии основного и возбужденного состояний проводился в рамках метода TDDFT (time-dependent density functional theory) [182] (пакет программ GAMESS US) [16]. Используемые алгоритмы: квадратичная аппроксимация QA (второй этап) и прямой метод Ньютона–Рафсона NR (третий этап) (пакет программ GAMESS US) [16]. *Ab initio* расчеты проводились на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского госуниверситета [183]. Квантово-химические расчеты лаурдана проведены и с учетом растворителя. В методе поляризационного континуума молекула растворенного вещества помещается в единую полость, поверхность которой задается набором сфер, радиусы которых определяются атомными радиусами Ван–дер–Вальса [189].

Полученная геометрическая структура практически плоская. Наблюдаются небольшие отклонения метильных групп зонда от плоскости молекулы, соответствующие -6° и 7° . Такая геометрическая структура лаурдана подтверждается частотным анализом. Все вычисленные колебательные частоты действительные [190, 191].

В рамках метода молекулярной динамики проведено исследование динамического поведения молекулы. Основываясь на полученных данных, был выбран ряд возможных внеплоскостных конформаций лаурдана в зависимости от углов поворота диметиламино и додеканоильной группы и рассчитана для них полная энергия системы [191]. Расчет показал, что с увеличением угла поворота как диметиламино, так и додеканоильной группы полная энергия зонда уменьшается. При расчете получено, что минимальное значение энергии наблюдается при повороте диметиламино и додеканоильной группы на 60° и 90° , соответственно. На основании полученных данных была выполнена оптимизация геометрии молекулы лаурдана в S_0 состоянии методом DFT/B3LYP с использованием алгоритмов QA и NR начиная от конформации зонда с поворотом диметиламиногруппы на угол 60° и от конформации зонда с поворотом додеканоильной группы на 90° , для подтверждения наличия или отсутствия N-TICT и O-TICT конформаций. Получено, что N-TICT и O-TICT конформации в основном состоянии лаурдана отсутствуют [191].

Для обнаружения конфигураций лаурдана, связанных с вращениями C-C связей углеводородной цепочки была рассчитана полная энергия молекулы при различных углах поворота каждой из связей. Угол поворота каждой связи изменялся в пределах от -180° до -90° . Минимальные значения полных энергий зонда наблюдались при отклонениях связи C₁₃-C₁₅ на угол -130° , связей C₁₉-C₂₀ и C₂₁-C₂₂ на угол 110° , а остальных связей на угол -

110°. Соответствующие минимальные значения полных энергий молекулы лаурдана приводятся в таблице 16.

Таблица 16 – Минимальные значения полных энергий лаурдана при различных углах поворота С-С связей углеводородной цепочки молекулы

угол поворота С-С связи	значение угла	E , Хартри
$C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$	-130°	-1065.28501
$C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$	-110°	-1065.28122
$C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$	-110°	-1065.28001
$C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$	-110°	-1065.28012
$C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$	-110°	-1065.28035
$C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$	110°	-1065.28020
$C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$	-110°	-1065.28048
$C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$	110°	-1065.28021
$C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$	-110°	-1065.28060
$C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$	-110°	-1065.27999

Стоит отметить, что полная энергия системы для плоской структуры имеет значение: -1065.28528 Хартри. Оптимизация проводилась методом DFT/B3LYP с использованием алгоритмов QA и NR. В результате было получено 10 внеплоскостных структур лаурдана с углами отклонения С-С связей углеводородной цепочки от плоскости ароматических колец и конфигурация, соответствующая глобальному минимуму энергии зонда, – плоская [191].

Рассмотрим результаты, полученные в ходе квантово-химического расчета в рамках метода ЧПДП для различных структур молекулы лаурдана с отклонением С-С связей (таблица 17), проведенных после оптимизации двумя способами. В таблице 17 приведены значения энергий переходов E_i (см⁻¹), сил осцилляторов f_i и дипольных моментов μ для полученных структур.

Отклонение связей С-С наблюдается в интервале от -65.296° до -119.024°. Величина дипольного момента основного состояния при этом в среднем имеет значение 6.8 D и отличается от дипольного момента плоской структуры незначительно.

На основании результатов, полученных методом ЧПДП (таблица 17), можно говорить, что длинноволновая полоса поглощения лаурдана (рисунок 12) сформирована тремя электронными переходами: 1 – $n\pi^*$ типа, 2 – $\pi\pi^*$ типа, причем нижнее состояние – запрещенное. Можно отметить, что по положению энергетических уровней внеплоскостные структуры лаурдана мало отличаются между собой (для S_1 состояния ≈ 160 см⁻¹, $S_2 \approx 50$ см⁻¹, $S_3 \approx 140$ см⁻¹), но более значительно отличаются от плоской структуры зонда.

Таблица 17 – Спектральные характеристики структур молекулы лаурдана (плоской и с изменением углов связей С-С) для геометрии основного состояния. Расчет методом ЧПДП

$S_1 (n\pi^*)$	f	$S_2 (\pi\pi^*)$	f	$S_3 (\pi\pi^*)$	f
Плоская геометрическая структура $\mu(S_0) = 6.0$ D					
29110	0.000	30920	0.017	32770	0.327
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.024° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
29330	0.001	30240	0.043	32840	0.464
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -79.076° $\mu(S_0) = 6.9$ D					
29490	0.000	30200	0.047	32700	0.461
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -73.856° $\mu(S_0) = 6.9$ D					
29360	0.000	30200	0.047	32740	0.458
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -72.168° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
29410	0.000	30200	0.046	32740	0.459
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.089° $\mu(S_0) = 6.9$ D					
29390	0.000	30200	0.047	32740	0.458
Структура с отклонением угла $C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$ на 71.568° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
29410	0.000	30190	0.046	32740	0.458
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -70.654° $\mu(S_0) = 6.9$ D					
29400	0.000	30210	0.047	32740	0.459
Структура с отклонением угла $C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$ на 68.623° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
29410	0.000	30200	0.046	32740	0.459
Структура с отклонением угла $C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ на -65.950° $\mu(S_0) = 6.9$ D					
29380	0.000	30200	0.047	32740	0.459
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.296° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
29400	0.000	30200	0.047	32740	0.458

Наибольшее различие от плоской структуры наблюдается при отклонении связи $C_{15}-C_{16}$ и составляет 380 см^{-1} для S_1 состояния. Дипольный момент основного состояния лаурдана варьируется в интервале от 6.0 до 6.9 D, что выше ранее приводимых значений [5, 7, 11, 43].

В таблице 18 приведены результаты квантово-химического расчета энергетических переходов, сил осциллятора и дипольных моментов для полученных структур зонда с глобальным и локальными минимумами в основном состоянии, выполненные в рамках метода TDDFT/B3LYP. Более полная таблица в Приложение В (таблица В.1). В расчете «исходной» использовалась структура лаурдана, оптимизированная без учета растворителя. Для глобального минимума - это была плоская структура, оптимизированная в пакете программ GAMESS, в рамках метода DFT, базис B3LYP. Для локальных минимумов исходная структура была неплоская: для каждого минимума свое отклонение цепочки. Для плоской структуры лаурдана, соответствующей глобальному энергетическому минимуму, расчеты выполнены с учетом и без учета растворителя.

Таблица 18 – Спектральные характеристики структур лаурдана в основном состоянии (в газовой фазе и в циклогексане)

Плоская структура $\mu(S_0)=6.3$ D					
$S_1 - S_3$	f	$S_4 - S_6$	f	$S_7 - S_9$	f
28240	0.308	35760	0.303	41430	0.277
30360	0.001	39490	0.001	42140	0.020
30580	0.057	40380	0.199	44340	0.136
Плоская структура (с учетом растворителя - циклогексан) $\mu(S_0) = 7.4$ D					
27150	0.457	34730	0.333	40880	0.175
30040	0.073	39820	0.411	43180	0.024
30960	0.001	40410	0.001	43530	0.220
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.024° $\mu(S_0) = 6.3$ D					
28440	0.346	35550	0.270	41350	0.118
29740	0.000	38740	0.001	42300	0.018
30440	0.060	40370	0.356	44680	0.271
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.089° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28300	0.309	35730	0.300	41480	0.272
30320	0.000	29490	0.000	42330	0.017
30580	0.053	40380	0.208	44340	0.145
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.296° $\mu(S_0) = 6.8$ D					
28320	0.244	35740	0.302	41490	0.280
30360	0.001	39550	0.000	42370	0.017
30610	0.052	40380	0.205	44330	0.146

Сопоставим полученные энергетические переходы и силы осциллятора с экспериментальными данными (рисунок 12). Согласно им, длинноволновой полосе поглощения лаурдана ($25000\text{--}35000\text{ см}^{-1}$) соответствуют 3 электронных перехода. Нижнее S_1 состояние – разрешенное. В области $34000\text{--}39000\text{ см}^{-1}$ лежит один разрешенный электронный переход. В области $39000\text{--}43000\text{ см}^{-1}$ лежат 3 перехода, а в области $43000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$ – 8 переходов.

По положению энергетических уровней и сил осциллятора результаты расчета в газовой фазе для плоской и внеплоскостных конформаций зонда очень мало различаются между собой. В зависимости от угла поворота для состояния S_1 наблюдается незначительное смещение энергетических уровней в пределах 200 см^{-1} . Значение дипольного момента для структур с отклонением связи C-C варьируется от 6.8 до 6.4 D.

При сравнении дипольного момента для плоской структуры без учета и с учетом растворителя можно отметить, что применение инертного растворителя циклогексана приводит к увеличению значения дипольного момента на 1.1 D и соответствует 7.4 D.

Оптимизация геометрии молекулы в S_1 состояние проводилась на основе DFT/B3LYP метода с алгоритмами QA и NR (пакет программ GAMESS US [16]). Исходная геометрия зонда соответствовала геометрии S_0 - состояния. В процессе проведения оптимизации получены также как и для геометрии основного состояния 11

структур, из которых 1 – плоская и 10 – «внеплоскостных» [191]. Получено, что N-TICT и O-TICT конформации в состоянии S_1 лаурдана отсутствуют [191].

Проанализируем данные, полученные для структур с глобальным и локальными энергетическими минимумами в газовой фазе в геометрии возбужденного состояния (таблица 19).

Таблица 19 – Расчет спектральных характеристик лаурдана в возбужденном состоянии для структур молекулы с глобальным и локальными энергетическими минимумами, выполненные в газовой фазе и в циклогексане (в рамках модели IEFPCM)

S_1	f	S_2	f	S_3	f
Плоская геометрическая структура					
25900	0.242	29350	0.000	29530	0.036
Плоская геометрическая структура (с учетом растворителя - циклогексан)					
24880	0.357	28860	0.060	30030	0.000
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°					
26350	0.269	28860	0.000	29440	0.057
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883° (циклогексан)					
25240	0.409	28870	0.084	29640	0.005
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -74.229°					
25850	0.259	29350	0.002	29510	0.031
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -75.348°					
25900	0.239	29290	0.000	29500	0.036
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -68.318°					
25890	0.242	29360	0.000	29530	0.035
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°					
25780	0.244	29140	0.000	29350	0.032
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300° (циклогексан)					
24780	0.361	28860	0.054	29810	0.000

В Приложение В (таблица В.2) представлен расчет спектральных характеристик для всех полученных структур.

Анализ результатов расчета для плоской структуры зонда показал, что в полосу флуоресценции лаурдана (рисунок 14) попадает один переход (25900 см^{-1}). Аналогичная ситуация наблюдается и для остальных внеплоскостных конформаций зонда. Отметим также, что по положению энергетических уровней результаты расчета всех конформаций очень мало различаются между собой. Исключение составили только структуры лаурдана с отклонением связей $C_{13}-C_{15}$ и $C_{23}-C_{24}$ углеводородной цепочки. Смещение относительно плоской структуры лаурдана для них составило 450 см^{-1} и 120 см^{-1} , соответственно. Для плоской структуры и структур лаурдана с отклонением связей $C_{13}-C_{15}$ и $C_{23}-C_{24}$ дополнительно проведен расчет с учетом растворителя [192]. Для расчета спектральных характеристик лаурдана в возбужденном состоянии с учетом циклогексана в качестве

начальной структуры бралась оптимизированная плоская структура без учета растворителя (таблица 19).

Смещение за счет растворителя для структур лаурдана с отклонением связей $C_{13}-C_{15}$ и $C_{23}-C_{24}$ относительно плоской структуры составило 1110 и 1000 см^{-1} , соответственно. Смещение наблюдается в область меньших частот, и сила осциллятора S_1 перехода при этом увеличилась в ~ 1.5 раза. Таким образом, по положению энергетических уровней плоская структура и структура с отклонением связей $C_{13}-C_{15}$ и $C_{23}-C_{24}$ углеводородной цепочки лаурдана в циклогексане отличаются на 360 см^{-1} и 100 см^{-1} , соответственно.

В таблицах 18, 19 приведены расчеты в циклогексане, при котором оптимизированная геометрическая структура бралась без учета растворителя. Для рассмотрения влияния «исходной» структуры на спектральные характеристики – расчет проведен при использовании структуры лаурдана, оптимизированной с учетом растворителя-циклогексана (таблица 20). В таблице приведены результаты расчета лаурдана по энергиям электронных переходов и силам осцилляторов в геометрии основного и флуоресцентного состояний для плоской структуры и структур с отклонениями С-С связей молекулы методом TDDFT/B3LYP с учетом неполярного растворителя (циклогексан) в рамках модели IEFPCM. Таблица содержит часть расчетов, в Приложение В (таблица В.3) представлена более полная таблица.

Таблица 20 – Спектральные характеристики структур молекулы лаурдан в циклогексане

	геометрия основного состояния			геометрия флуоресцентного состояния		
	E, eV	$E, \text{см}^{-1}$	f	E, eV	$E, \text{см}^{-1}$	f
Плоская геометрическая структура (с учетом растворителя - циклогексан)						
	$\mu=7.5 \text{ D}$			$\mu=15.1 \text{ D}$		
S_1	3.360	27100	0.468	3.087	24900	0.399
S_2	3.721	30010	0.071	3.611	29120	0.049
S_3	3.820	30810	0.000	3.674	29630	0.000
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°						
	$\mu=7.6 \text{ D}$			$\mu=15.1 \text{ D}$		
S_1	3.373	27200	0.535	3.112	25100	0.457
S_2	3.703	29860	0.064	3.589	28950	0.010
S_3	3.741	30170	0.003	3.600	29030	0.048
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -70.531°						
	$\mu=7.5 \text{ D}$			$\mu=15.1 \text{ D}$		
S_1	3.363	27120	0.471	3.084	24870	0.401
S_2	3.724	30030	0.069	3.611	29120	0.050
S_3	3.821	30820	0.000	3.676	29650	0.000
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°						
	$\mu=7.4 \text{ D}$			$\mu=15.1 \text{ D}$		
S_1	3.368	27160	0.470	3.086	24890	0.401
S_2	3.725	30040	0.068	3.611	29120	0.050
S_3	3.821	30820	0.001	3.675	29640	0.000

Уровень энергии для состояния S_0 «внеплоскостных» структур изменяются незначительно по сравнению с плоской структурой (максимум на 160 см^{-1}). Для состояния S_1 это значение не превышает 200 см^{-1} . Для всех указанных структур при переходе во флуоресцентное состояние величина дипольного момента увеличивается примерно в два раза [193]. Во флуоресцентном состоянии дипольный момент увеличивается в 2 раза и для расчетов в газовой фазе [192]. Важно отметить, что величина дипольного момента влияет на сдвиг полосы. Эту характеристику необходимо знать и учитывать, поскольку данная величина влияет на флуоресценцию и квантовый выход.

В таблице 21 приведены результаты расчета энергий электронных переходов и сил осцилляторов и положения полос в электронном спектре поглощения в циклогексане. Отметим, что результаты расчета, выполненные в рамках IEFPCM хорошо согласуются с экспериментом ($E(S_1)_{\text{TDDFT}}=27150 \text{ см}^{-1}$, $E(S_1)_{\text{эксп.}}=26670 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 21 – Результаты расчета энергий электронных переходов (E) и сил осцилляторов (f) различными способами и положение полос в электронном спектре поглощения в гексане

	Эксперимент		Расчет для плоской структуры							
			ЧПДП		TDDFT (газовая среда)		TDDFT (в циклогексане)*		TDDFT (в циклогексане)**	
	$E, \text{см}^{-1}$	f	$E, \text{см}^{-1}$	f	$E, \text{см}^{-1}$	f	$E, \text{см}^{-1}$	f	$E, \text{см}^{-1}$	f
S_1	26670	0.158	29280	0.000	28240	0.308	27150	0.457	27100	0.468
S_2	29150		30550	0.037	30360	0.001	30040	0.073	30010	0.071
S_3	30490		32910	0.402	30580	0.057	30960	0.001	30810	0.000
<i>Примечание: * - расчеты выполнены для структуры, оптимизированной без учета растворителя; ** - расчеты выполнены для структуры, оптимизированной с учетом растворителя.</i>										

Результаты расчета положений энергетических уровней $E (\text{см}^{-1})$, констант скорости фотопроцессов и квантовых выходов флуоресценции внеплоскостных структур лаурдана, рассчитанные в рамках метода ЧПДП приведены в таблице 22 (см. Приложение В, таблица В.4 для всех структур). Расчет проведен на полуэмпирическом уровне. Геометрия возбужденного состояния при этом была получена по методике [96].

Таблица 22 – Результаты расчета положений энергетических уровней, природы состояний, констант скоростей фотопроцессов и квантовых выходов флуоресценции лаурдана в возбужденном состоянии для внеплоскостных структур молекулы, выполненные в рамках метода ЧПДП

E	тип	k_f	Σk_{BK}	$\Sigma k_{\text{СТ}}$	ϕ
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°					
26380	$\pi\pi^*$	$3.5 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^5$	$9.6 \cdot 10^8$	0.035
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.396°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.7 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^8$	0.037
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$9.1 \cdot 10^8$	0.038

По положению энергетических уровней внеплоскостные конформации отличаются от плоской структуры зонда примерно на 500 см^{-1} . Все структуры лаурдана обладают низким квантовым выходом: $3 \cdot 10^{-2}$ [188]. Полученные результаты расчета позволили описать только полосу, соответствующую максимуму спектра флуоресценции лаурдана в гексане.

Выводы по второй главе

Проведена оптимизация геометрии основного и флуоресцентного состояния молекул на основании полуэмпирических и DFT методов расчета. Динамическое поведение молекул показало существование как плоской так и неплоской структур лаурдана и продана, которые вносят вклад в полосу электронного спектра флуоресценции. При помощи квантово-химического пакета программ ЧПДП получены значения энергии синглет-синглетных переходов, сил осцилляторов, дипольных моментов, основных центров специфической сольватации зондов, квантового выхода флуоресценции и констант скорости фотопроцессов для плоской и неплоской (с поворотом диметиламино-группы) структур. Применяя метод TDDFT в основном и возбужденном состояниях зондов проведены расчеты по определению N-TICT (соответствует ортогональным положениям диметиламино группы) и O-TICT (соответствует пропионильной (додеканоильной) группы) конформации. Для полученных внеплоскостных структур с отклонениями C-C связей углеводородной цепочки в рамках метода TDDFT определено эмиссионное состояние и проведено сопоставление экспериментальному максимуму полосы флуоресценции лаурдана, оценен вклад в спектр поглощения и флуоресценции. В рамках поляризационного континуума в модели PCM осуществлен учет растворителя.

По результатам второй главы формулируются защищаемые положения:

- **Спектры флуоресценции продана и лаурдана в гексане вследствие «нежесткой» структуры молекул формируются как наложение спектров плоской и неплоской (с поворотом диметиламино-группы) конформаций.**
- **В структуре молекулы лаурдан в основном и флуоресцентном состояниях отсутствуют O-TICT и N-TICT конформации.**

3 СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛАУРДАНА И ПРОДАНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Поскольку смещения полос поглощения и флуоресценции растворенной молекулы являются чувствительным критерием свойств её ближайшего окружения – необходимо изучение спектральных свойств молекул в растворителях различной химической природы. В данной главе рассмотрен вклад неспецифических (общих эффектов) и специфических взаимодействий (водородной связи) в смещение полосы флуоресценции для молекул лаурдана и продана. Будут приведены экспериментальные спектры флуоресценции зондов в растворителях различной полярности и результаты квантово-химических расчетов (энергия и сила осцилляторов электронных переходов, дипольные моменты) флуоресцентного зонда - молекулы лаурдан методом TDDFT/B3LYP в рамках модели поляризационного континуума IEFPCM, используя растворители: ацетон (C_3H_6O), тетрагидрофуран (C_4H_8O), метанол (CH_3OH), этанол (C_2H_5OH).

3.1 Спектры флуоресценции лаурдана в различных растворителях

В таблице 23 приведены физико-химические параметры растворителей, используемые в работе для проведения экспериментальных исследований и теоретических методов расчета молекулы лаурдана. Параметрами, характеризующие растворитель, являются дипольный момент μ , параметры кислотности SA и основности SB [194], диэлектрическая постоянная ϵ , низкочастотная поляризуемость $f(\epsilon)$, показатель преломления n , высокочастотная поляризуемость $f(n)$, ориентационная поляризуемость Δf [14].

Таблица 23 – Физико-химические параметры растворителей [88, 194].

растворитель	μ (D)	параметр SA	параметр SB	ϵ	$f(\epsilon)$	$f(n)$	n	Δf	E_T^N
гексан	0.0	0.000	0.073	2.03	0.202	0.200	1.4262	0.002	
изопропанол	1.7	0.283	0.830	19.92	0.463	0.187	1.3772	0.276	0.546
ацетон	2.8	0.000	0.475	20.56	0.464	0.180	1.3587	0.284	
тритон X-100	-	0.073 ± 0.019	0.222 ± 0.096	-	-	-	-	-	0.434 ± 0.003
диоксан	0.0	0.000	0.444	2.21	0.223	0.214	1.4224	0.009	
метанол	1.6	0.605	0.545	32.66	0.477	0.168	1.3284	0.309	
этанол	1.7	0.400	0.658	24.55	0.470	0.181	1.3611	0.289	0.654
этилацетат	1.8	0.000	0.542	6.02	0.384	0.185	1.3720	0.199	0.228
ацетонитрил	3.9	0.044	0.286	38.8	0.481	0.175	1.3441	0.306	0.460
глицерин	-	0.653	0.309	42.5	0.485	0.219	1.4729	0.266	
тетрагидрофуран	1.6	0.000	0.591	7.32	0.404	0.195	1.4068	0.209	0.207

Значение Δf есть разница между значениями функции от диэлектрической проницаемости $f(\epsilon)$ и функции от показателя преломления $f(n)$ [14, 144]. Для определения $f(\epsilon)$ использовалась формула (45), а (47) - для вычисления $f(n)$.

Растворители, используемые в работе, можно условно разделить на два типа: один тип обладает основными свойствами (в таком случае параметр кислотности $SA=0$), а другой тип растворителей обладает и кислотными, и основными свойствами (ненулевые значения параметров SA и SB). Поскольку молекулы зонда содержат протон-донорную и протон-акцепторную группы, то и растворители были выбраны соответствующего рода. Классификация растворителей по параметрам основности и кислотности в таблице 23 приведена по методологии, предложенной в [194].

На рисунках 17 и 18, в таблице 24 приведены результаты по измерению спектров лаурдана в растворителях различной химической природы. Используемые концентрации варьировались в диапазоне 10^{-3} – 10^{-5} М. Спектральные характеристики лаурдана в тетрагидрофуране и ацетонитриле (таблица 24) не измерялись и были заимствованы из [46].

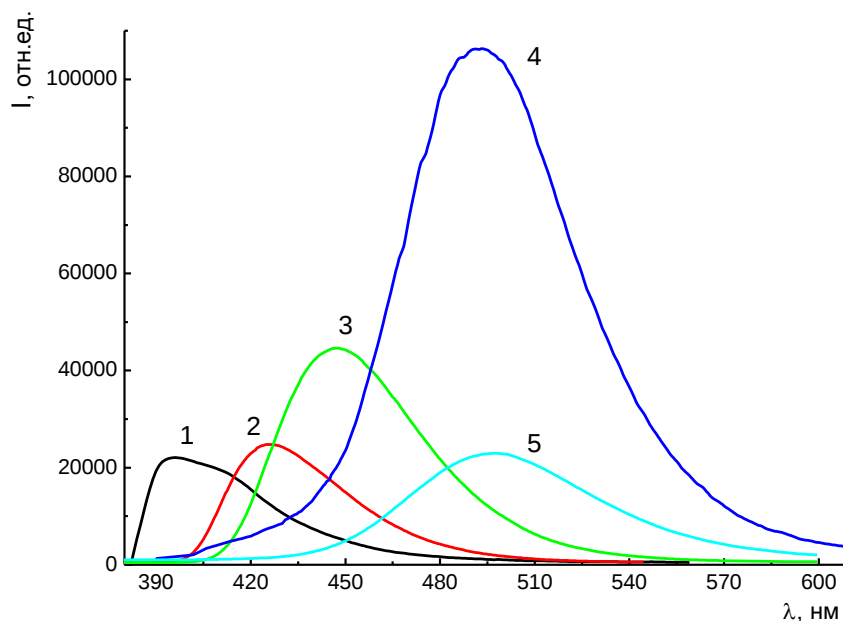


Рисунок 17 – Спектры флуоресценции лаурдана в гексане (1), диоксане (2), ацетоне (3), этаноле (4) и метаноле (5)

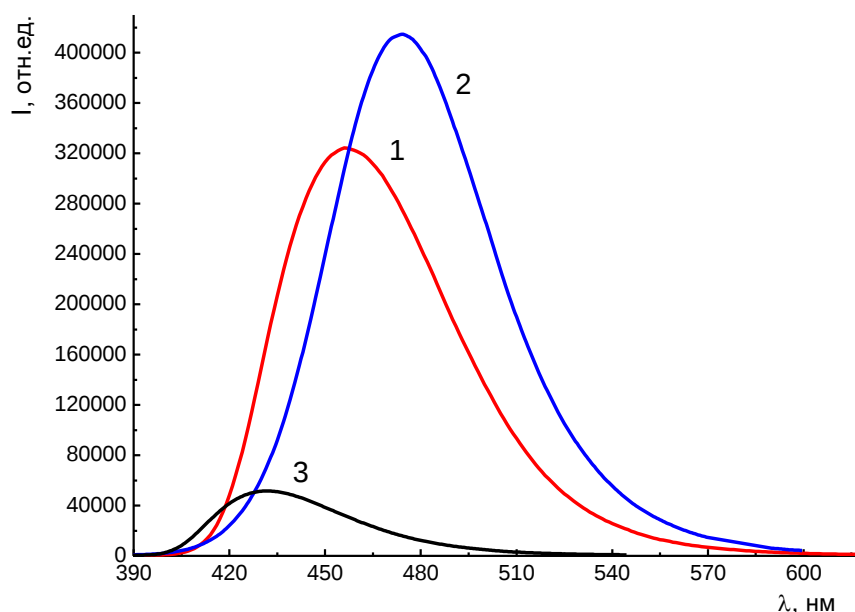


Рисунок 18 – Спектры флуоресценции лаурдана в Тритон X-100 (1), изопропаноле (2) и этилацетате (3)

Таблица 24 – Спектральные характеристики спектров поглощения и флуоресценции лаурдана в различных растворителях

растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{ab}}$ (нм/см ⁻¹)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ (нм / см ⁻¹)	ν_{Stoks} , см ⁻¹	сдвиг относительно гексана (фл), см ⁻¹
гексан	343 / 29150	396 / 25200	3950	0
изопропанол	366 / 27320	474 / 21100	6220	4100
ацетон	351 / 28490	447 / 22370	6120	2830
Тритон X-100	354 / 28250	459 / 21740	6510	3460
диоксан	349 / 28650	426 / 23470	5180	1730
метанол	368 / 27170	498 / 20080	7090	5120
этанол	366 / 27320	488 / 20500	6820	4920
этилацетат	348 / 28730	431 / 23200	5530	2000
ацетонитрил	255 / 28090*	453 / 22070*	6020	3130
глицерин	365 / 27400	505 / 19800	7600	5320
тетрагидрофуран	351 / 28490*	432 / 23150*	5340	2050

Примечание * – Данные по спектрам поглощения и испускания лаурдана в ацетонитриле и тетрагидрофуране заимствованы из [46]

Рассмотрим смещение полосы флуоресценции в ряду растворителей, которые в большей степени обладают кислотными свойствами (значения параметра SA отличны от нуля) (рисунок 19). Наблюдается линейная зависимость от параметра кислотности.

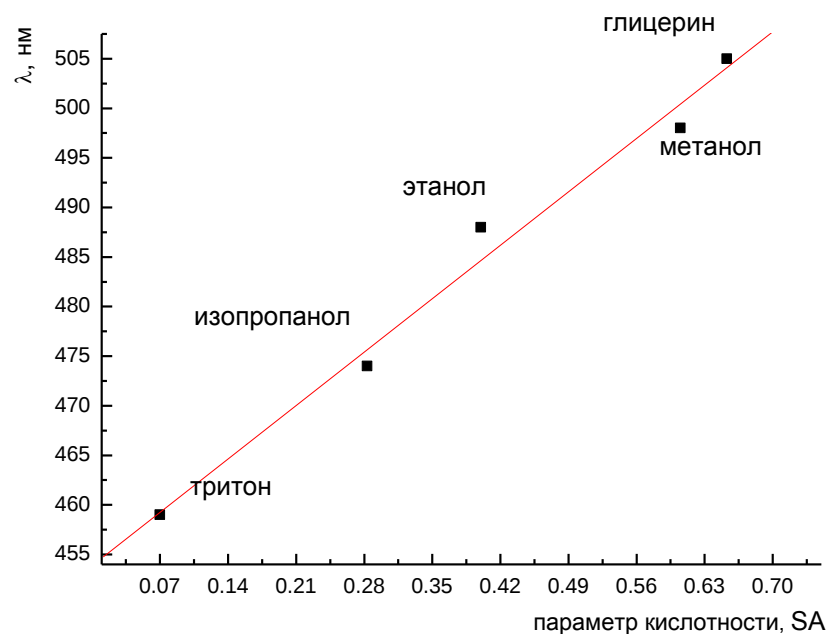


Рисунок 19 – Зависимость максимума флуоресценции лаурдана от параметра кислотности растворителя

Стоит отметить, что значение параметров кислотности и основности для растворителя-третона не было известно. На основе предположения о линейной зависимости максимума полосы флуоресценции от параметра кислотности для лаурдана в известных растворителях был определен параметр SA для третона (рисунок 19). Параметр основности SB для третона был найден приближенно на основании аналогичной линейной зависимости максимума полосы флуоресценции в растворителях, обладающих основными свойствами (для таких растворителей параметр SA=0 или очень мал). Определенное таким способом, значение параметра кислотности для третона составляет 0.073 ± 0.019 , а параметр основности попадает в интервал 0.222 ± 0.096 .

Используемые растворители с кислотными свойствами обладают различной вязкостью. Третон X-100 и глицерин являются вязкими растворителями. Молекула лаурдана имеет длинную углеводородную цепочку, и в вязких растворителях должен быть затруднен переход от одной конформации молекулы к другой. Ниже, на рисунках 20 и 21, приведены спектры флуоресценции лаурдана в глицерине и третоне при длине волны возбуждения 380 нм, снятые при комнатной температуре. Структура полосы является сложной: для лаурдана в глицерине наблюдается максимум на 505 нм (19800 см^{-1}) и коротковолновый перегиб на 438 нм (22830 см^{-1}), для лаурдана в третоне максимум приходится на 459 нм (21740 см^{-1}) и длинноволновый перегиб на 436 нм (22930 см^{-1}). Полосы различны по форме: для лаурдана в глицерине она более широкая, а в третоне заметно уже. По положению полос для лаурдана в глицерине наблюдается полное соответствие с результатами работы [57].

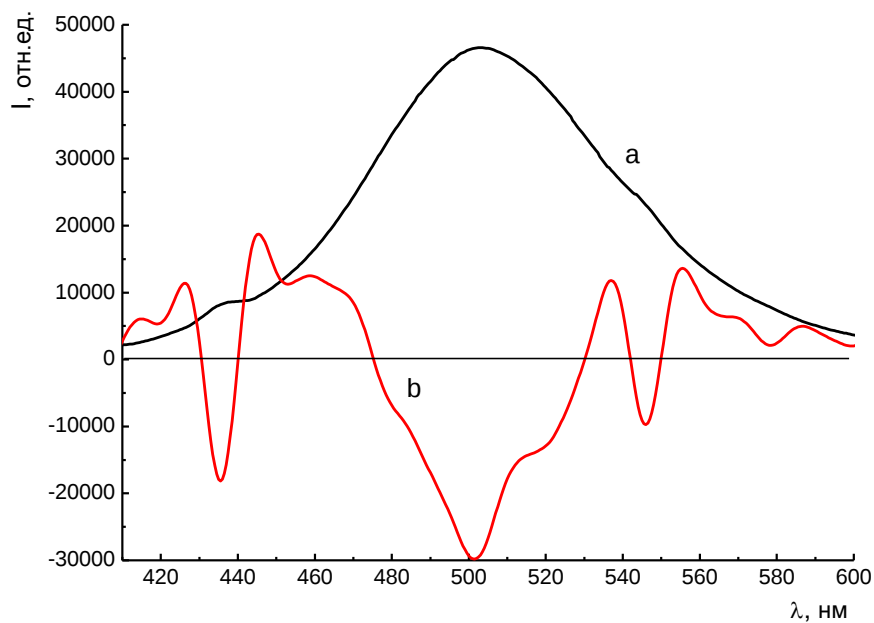


Рисунок 20 – Спектр флуоресценции лаурдана в глицерине (a) и вторая производная спектрофотометрии (b)

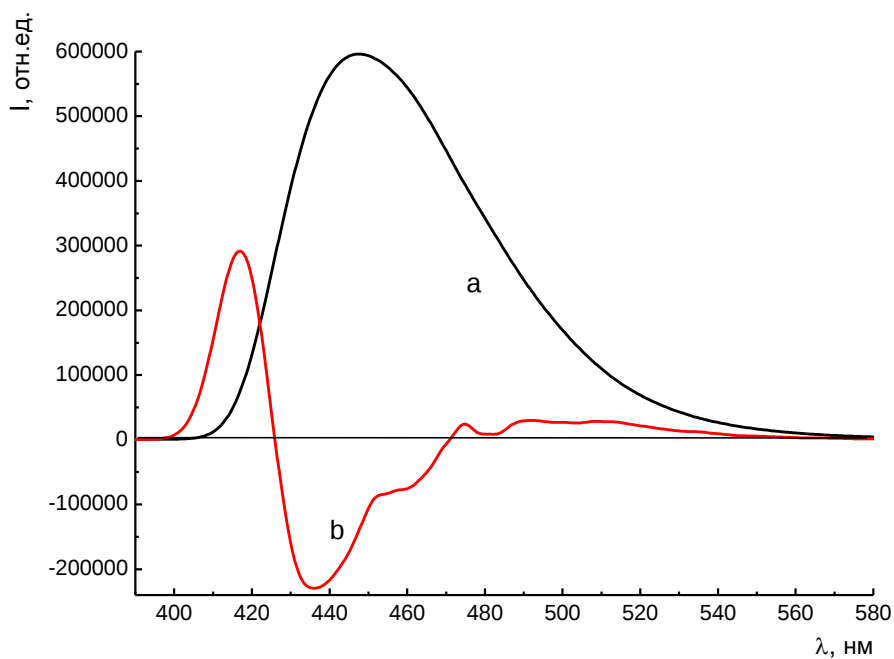


Рисунок 21 – Спектр флуоресценции лаурдана в тритоне (a) и вторая производная спектрофотометрии (b)

При анализе спектров флуоресценции лаурдана в растворителях различной химической природы можно отметить, что максимальный сдвиг в спектре флуоресценции относительно гексана наблюдается для лаурдана в глицерине и составляет 5320 см^{-1} [195].

Полярность растворителей оценивалась при помощи количественной меры (эмпирическим параметром E_T^N) полярности растворителя. Данный параметр был известен не для всех используемых нами растворителей.

На основании собственных экспериментальных исследований для молекулы лаурдана была построена зависимость максимумов полос флуоресценции в различных растворителях от величины нормализованного параметра полярности растворителя E_T^N (рисунок 22). Наблюдается линейная зависимость.

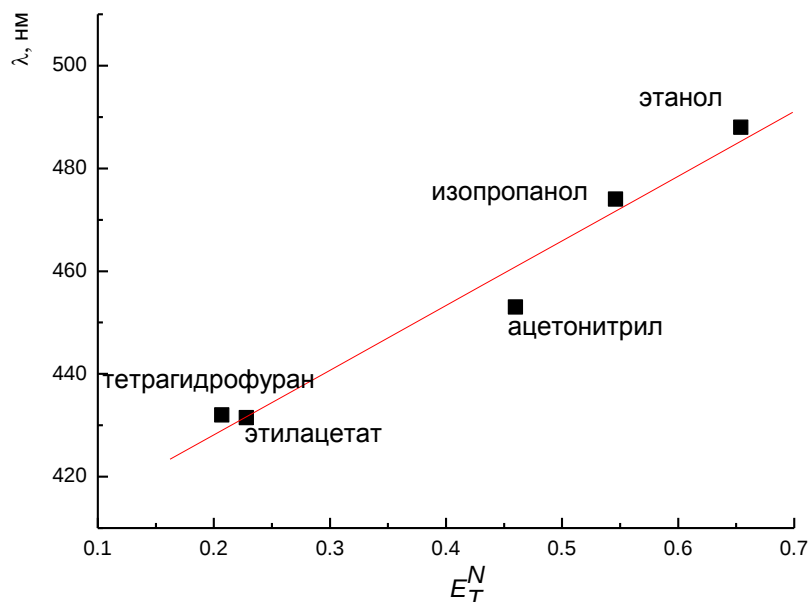


Рисунок 22 – Зависимость положения максимума флуоресценции лаурдана от параметра полярности растворителей

Таким образом, параметр полярности E_T^N включает в себя влияние и универсальных, и специфических взаимодействий с растворителем для молекулы лаурдана. По этим зависимостям нами был определен параметр полярности E_T^N для вязкого растворителя – Тритон X-100. Его величина составила 0.434 ± 0.003 . В известной нам литературе параметр полярности этого растворителя не приводится. Используя флуоресцентный зонд продан возможно построение аналогичной зависимости для нахождения параметра полярности протонодонорных и протоноакцепторных растворителей [171].

3.2 Результаты квантово-химических расчетов молекулы лаурдана

Для интерпретации чувствительности флуорофоров к природе растворителя было проведено квантово-химическое изучение его влияния на энергии перехода и дипольные моменты в основном и флуоресцентном состояниях зонда.

Квантово-химический расчет был проведен для молекулы лаурдана в циклогексане, ацетоне, тетрагидрофуране, метаноле и этаноле, поскольку они включены в базу растворителей, заложенных в модель поляризационного континуума IEFPCM в пакете программ GAMESS US [193, 195]. Для проведения расчетов бралась оптимизированная плоская геометрическая структура молекулы, полученная на полуэмпирическом и DFT

уровне. Процедура получения оптимизированной геометрии указана ранее (см. главу 2). Результаты расчета в газовой фазе (свободная молекула) и с учетом неполярного растворителя (циклогексан) в рамках модели IEFPCM для плоской структуры и структур с отклонениями С-С связи углеводородной цепочки были приведены в параграфе 2.2. Следует отметить, что в расчете не учитываются специфические взаимодействия молекулы зонда с растворителем.

Расчетный спектр с учетом растворителя для плоской геометрии основного и флуоресцентного состояний молекулы в рамках метода TDDFT/B3LYP (IEFPCM) приведен в таблице 25.

Таблица 25 – Спектральные характеристики лаурдана в растворителях различной химической природы. Расчет методом TDDFT/B3LYP

геометрия состояния S_0				геометрия состояния S_1			
S_1-S_3	f	S_4-S_6	f	S_1-S_3	f	S_4-S_6	f
в циклогексане							
27100	0.468	34690	0.332	24900	0.399	33750	0.510
30010	0.071	39850	0.409	29120	0.049	38820	0.165
30810	0.000	40380	0.002	29630	0.000	39620	0.267
в ацетоне							
26310	0.503	33980	0.246	24280	0.478	32980	0.371
29450	0.067	39770	0.416	28790	0.041	39000	0.141
31380	0.000	40440	0.110	30030	0.000	39380	0.263
в тетрагидрофуране							
26450	0.503	34120	0.267	24380	0.468	33140	0.404
29570	0.069	39760	0.427	28860	0.044	38950	0.162
31260	0.000	40520	0.124	29930	0.000	39410	0.258
в этаноле							
26290	0.505	33960	0.245	24250	0.481	32960	0.368
29440	0.067	39760	0.418	28780	0.041	39000	0.140
31400	0.000	40430	0.108	30020	0.000	39370	0.262
в метаноле							
26300	0.498	33970	0.240	24280	0.475	32960	0.360
29440	0.065	39790	0.404	28780	0.039	39020	0.127
31410	0.000	40430	0.110	30060	0.001	39380	0.267

Из представленных результатов расчетов следует, что значения расчетных энергетических характеристик для лаурдана в разных растворителях изменяется не более чем на 810 (для геометрии S_0 состояния) и 650 см^{-1} (для геометрии S_1 состояния) относительно циклогексана [192, 195].

Используемые в расчетах растворители имеют различные значения диэлектрической проницаемости ϵ (циклогексан - 2.02, ацетон – 20.56, тетрагидрофуран – 7.32, этанол – 24.55, метанол – 32.66) (таблица 23). На рисунке 23 приведена зависимость расчетных

значений энергии S_1 -состояния от величины ϵ , при этом значения ϵ различались более чем в 15 раз.

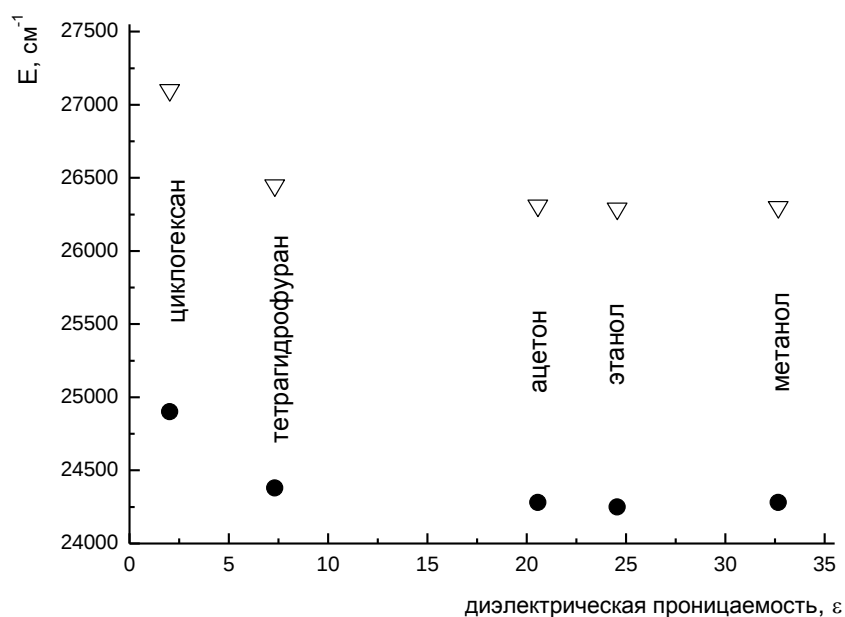


Рисунок 23 – Рассчитанное положение S_1 -состояния для лаурдана в среде и значение диэлектрической проницаемости соответствующего растворителя (▽ - геометрия в основном состоянии, • - геометрия в возбужденном состоянии)

В интервале диэлектрической проницаемости от 2 до 7.32 происходит изменение энергии состояния на 650 см^{-1} и на 520 см^{-1} для геометрии основного и возбужденного состояний молекулы. В интервале диэлектрической проницаемости от 8 до 33 энергия перехода изменяется незначительно, вероятно связано с тем, что величина $f(\epsilon)$ практически не изменяется и в среднем имеет значение 0.453.

Смещение полосы флуоресценции согласно [14] определяется как параметрами растворителя (таблица 23), так и изменением дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние. Значения дипольного момента для основного и возбужденного состояний молекулы в полярных растворителях также были получены методом TDDFT/B3LYP в рамках модели IEFPCM (таблица 26). Для интерпретации данных в таблице также приведены значения для газовой фазы и циклогексана, обсуждаемые в главе 2. Для S_0 -состояния лаурдана в различных растворителях величина дипольного момента изменяется примерно в 1.2 раза относительно циклогексана и в 2.6 – относительно газовой фазы.

Таблица 26 – Значения дипольных моментов (μ , D) для лаурдана в S_0 и S_1 – состоянии для различных сред

среда	газовая	тетрагидрофуран	метанол	ацетон	этанол	циклогексан
S_0	6.4	8.8	9.2	9.1	9.2	7.5
S_1	12.5	17.9	18.9	18.7	18.8	15.1

Дипольный момент при переходе $S_0 \rightarrow S_1$ увеличивается примерно в два раза, как для газовой фазы, так и с учетом растворителей [192, 195]. На рисунке 24 показана зависимость рассчитанного дипольного момента лаурдана от диэлектрической проницаемости растворителя, учтенного при расчете методом TDDFT/B3LYP в рамках модели IEFPCM. С помощью метода спектральных сдвигов полученное значение дипольного момента во флуоресцентном состоянии лаурдана в циклогексане соответствует 16 D.

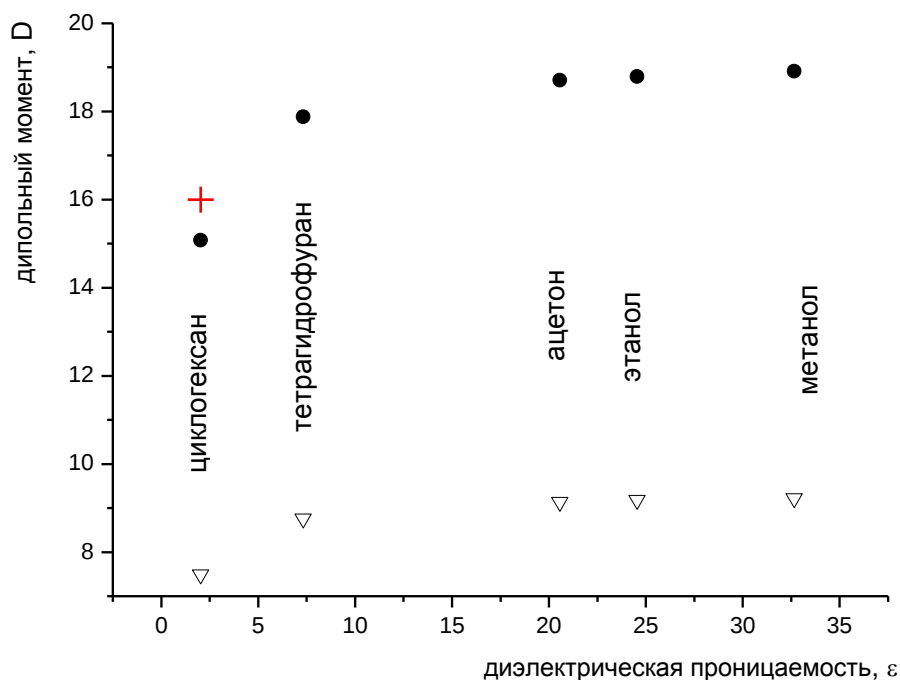


Рисунок 24 – Дипольный момент и значение диэлектрической проницаемости соответствующего растворителя (▽- геометрия основного состояния, •- геометрия возбужденного состояния, + – дипольный момент по методу спектральных сдвигов)

Изменение дипольного момента на величину 2 D наблюдается при изменении диэлектрической проницаемости в интервале от 2 до 7.32, что соответствует переходу от циклогексана к тетрагидрофурану. Величина $f(\epsilon)$ при этом изменяется в пределах от 0.202 до 0.404. В интервале диэлектрической проницаемости от 8 до 33 значение дипольного момента изменяется незначительно. Величина $f(\epsilon)$ при этом практически не изменяется.

Проанализируем распределение электронной плотности в исследуемой молекуле во флуоресцентном состоянии (таблица 27) для плоской структуры молекулы с учетом полярных и неполярных растворителей. Расчет проведен в рамках метода TDDFT/B3LYP. Для всех сред в молекуле лаурдана отрицательный заряд локализован на атоме кислорода додеканоильной группы. При этом его величина для газовой среды и в циклогексане сравнима. При переходе к растворителям (метанол, ацетон, этанол, тетрагидрофуран)

электронная плотность на атоме кислорода увеличивается. В газовой и конденсированных средах на атоме азота наблюдается практически одинаковое распределение заряда.

Таблица 27 – Распределение зарядов в молекуле лаурдана во флуоресцентном состоянии с учетом растворителей. Расчет выполнен в рамках метода TDDFT/B3LYP

№ атома	газовая среда	метанол	ацетон	этанол	тетрагидрофуран	циклогексан
O ₁₄	-0.310	-0.428	-0.424	-0.426	-0.410	-0.360
C ₂₄	-0.427	-0.429	-0.429	-0.429	-0.427	-0.421
N ₂₅	-0.246	-0.235	-0.236	-0.235	-0.237	-0.242
C ₅	-0.275	-0.289	-0.289	-0.289	-0.288	-0.284
C ₆	-0.330	-0.324	-0.324	-0.325	-0.326	-0.331
C ₈	-0.177	-0.213	-0.211	-0.211	-0.205	-0.188

Согласно проведенным расчетам в растворителях с различными химическими свойствами положение энергии S_1 -состояния изменяется незначительно – необходимо рассмотрение свойств растворителя на основе влияния параметра SA и SB.

3.3 Вклад неспецифических (общих эффектов) и специфических взаимодействий в смещение полосы флуоресценции лаурдана

Смещение полосы флуоресценции лаурдана при переходе от циклогексана к гидроксилсодержащим растворителям имеют величину примерно 5000 см^{-1} (метанол, этанол, изопропанол, глицерин). Для апротонных растворителей (ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, этилацетат) смещение составляет около 3000 см^{-1} (таблица 24) [192].

На рисунке 25 представлена зависимость максимума полосы флуоресценции лаурдана в растворителях с различными параметрами (основности, кислотности, диэлектрической проницаемости) (таблица 23). Полученная зависимость условно разбивается на две группы.

В первой группе оказались растворители, обладающие кислотными свойствами (изопропанол, этанол, метанол, глицерин), что характеризует протон-донорную способность растворителя, т.е. способность отдавать протон на образование водородной связи с молекулой зонда. Вторая группа содержит растворители с преобладающими основными свойствами (ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран, этилацетат), что характеризует способность растворителя присоединять протон, т.е. являться акцептором водородной связи [72, 126], либо взаимодействовать с положительно заряженным центром флуоресцентного зонда.

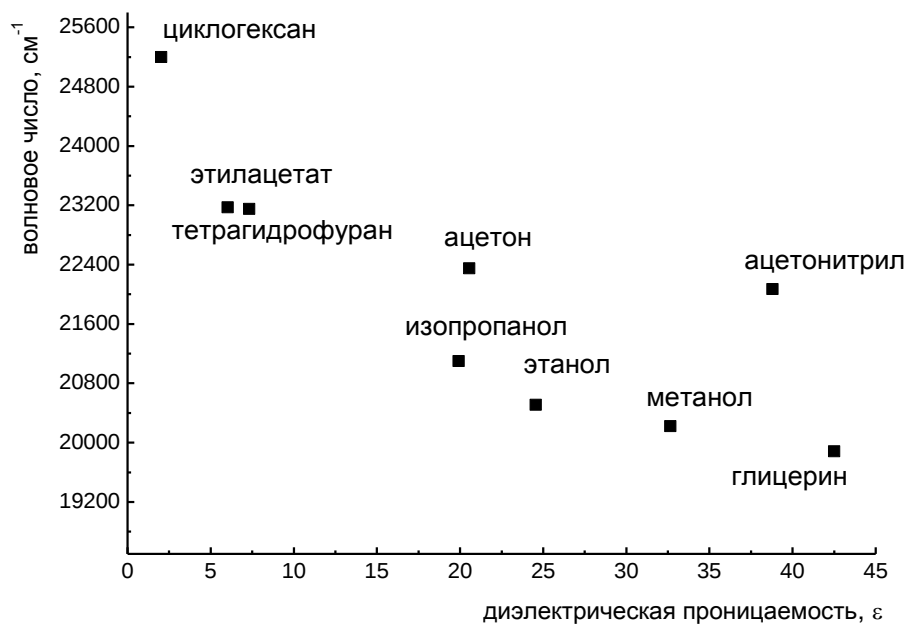


Рисунок 25 – Зависимость максимума спектра флуоресценции лаурдана в различных средах от значения диэлектрической проницаемости

Чтобы провести анализ вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции необходимо рассмотрение пар растворителей, для которых величина диэлектрической проницаемости ϵ и показатель преломления по величине близки, но один из них обладает кислотными свойствами, т.е. растворитель должен образовывать с лаурданом водородную связь. Другой растворитель только основными свойствами, т.е. параметр $SA=0$. Рассмотрение ведется относительно неполярного растворителя - гексан. Пары растворителей, удовлетворяющие такому условию, являются: метанол – ацетонитрил, изопропанол – ацетон, этанол – ацетон. Анализ данных по экспериментальным спектрам флуоресценции лаурдана в различных растворителях (таблица 24) показывает, сдвиг максимума спектра флуоресценции в данных парах растворителей относительно циклогексана составляет 5120, 4920, 4100, 3130, 2830 см^{-1} для метанола, этанола, изопропанола, ацетонитрила, ацетона соответственно.

Величина сдвига за счет Н–связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол – этанол – метанол изменяется в пределах 1250–1850 см^{-1} [193]. Параметр кислотности спиртов имеет при этом интервал от 0.283 до 0.605.

Владея данными по значениям смещения относительно неполярного растворителя - гексана для растворителя, способного образовывать с лаурданом водородную связь и для растворителя с основными свойствами – можно провести разделение вклада водородной связи и общих эффектов в смещение полосы флуоресценции. Таким образом, в смещение полосы флуоресценции вклад водородной связи при переходе от метанола к ацетонитрилу, от изопропанола к ацетону и от этанола к ацетону составляет примерно

35%. 65% приходится на общие эффекты растворителя. Из полученного можно сделать заключение, что больший вклад в смещение полосы флуоресценции вносят общие эффекты растворителя.

3.4 Спектрально-люминесцентные свойства лаурдана в бинарных смесях растворителей

В параграфе 3.3 был выяснен вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции в гомогенных растворителях с различными параметрами кислотности и близкими по величине диэлектрической проницаемости. Для полноты эксперимента в данном параграфе проводится оценка вклада Н–связи в смещение полосы флуоресценции в области малых добавок полярных компонентов в бинарной смеси растворителей.

В работе такими бинарными смесями являлись циклогексан + этилацетат, циклогексан + изопропанол, циклогексан + ацетон [193]. Первая компонента (циклогексан) во всех парах - неполярная. Выбранные вторые компоненты обладают различными значениями ϵ . Отметим также, что вторая компонента смеси (этилацетат, ацетон, изопропанол) – полярная.

Проанализируем спектры флуоресценции лаурдана в циклогексане с полярными добавками. На рисунке 26 приведена зависимость положения максимума флуоресценции лаурдана в бинарном растворителе от объемного процента второй компоненты, а на рисунке 27 представлена зависимость интенсивности полос флуоресценции от содержания объемного процента изопропанола и этилацетата.

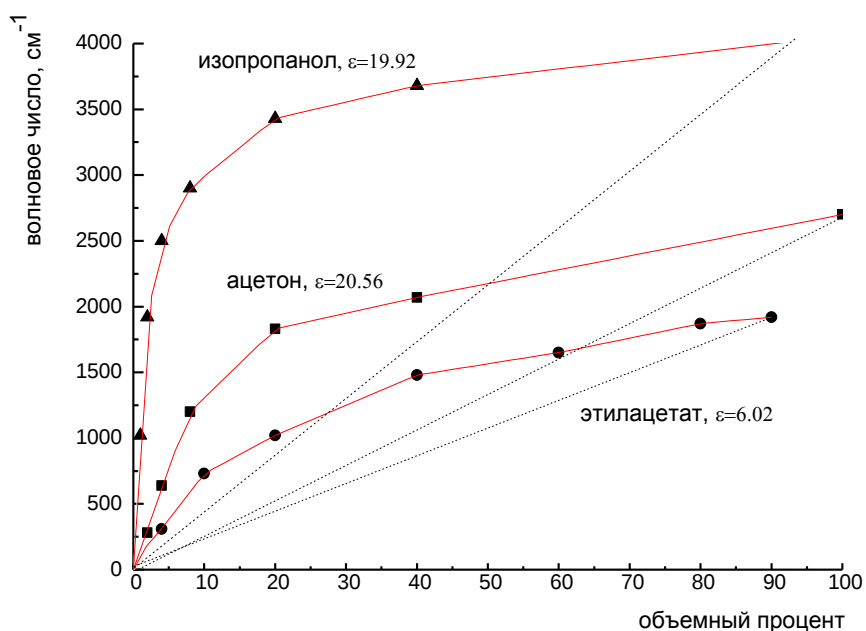


Рисунок 26 – Зависимость максимума полосы флуоресценции лаурдана от объемного процента полярной компоненты бинарной смеси растворителей

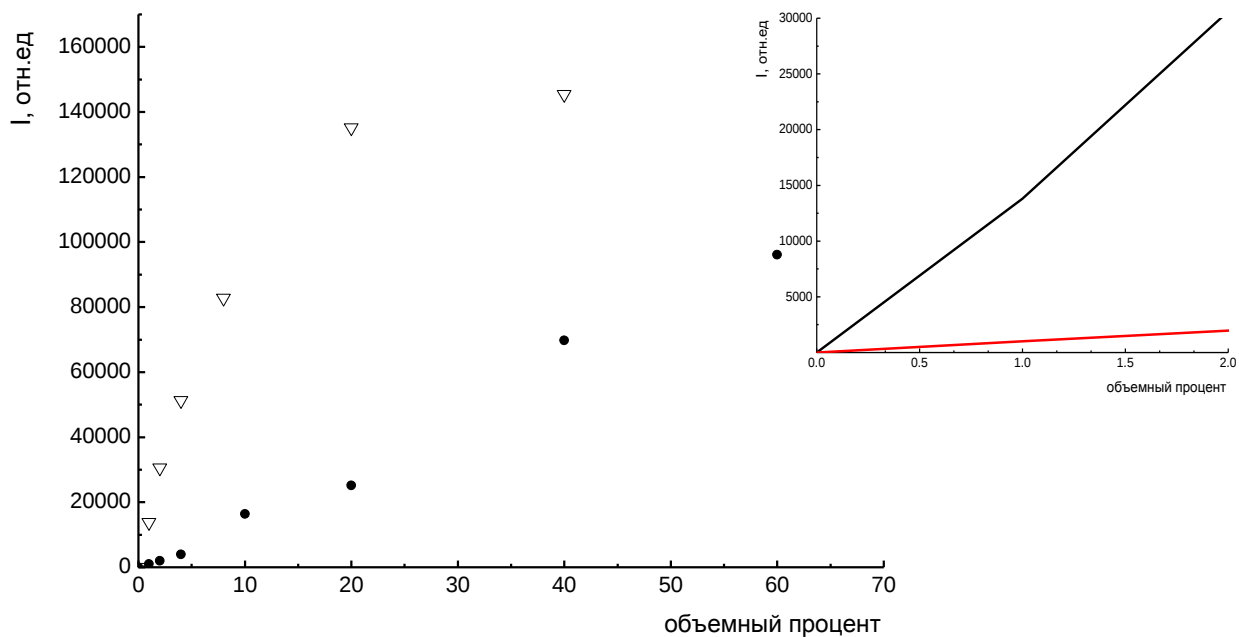


Рисунок 27 – Интенсивность полосы флуоресценции и объемный процент полярной компоненты (▽ – изопропанол, • – этилацетат)

Сдвиги приводятся относительно «нейтрального» растворителя - циклогексана. Из рисунков 26, 27 видно, что при добавлении в раствор лаурдан + циклогексан от 0 до 2 объемного процента изопропанола в спектре флуоресценции наблюдается увеличение как интенсивности, так и величины смещения полосы флуоресценции относительно лаурдана в циклогексане. Данный эффект является следствием не только изменением диэлектрической постоянной, но и влияния водородной связи с изопропанолом по карбонильной группе молекулы [193]. Выше 20 объемных процентов наблюдается сравнительно небольшой рост в интенсивности и смещении полосы. На рисунках 28 и 29 показаны спектры флуоресценции лаурдана в циклогексане при различных добавлениях изопропанола в раствор. С добавлением изопропанола наблюдалось смещение полосы в область больших длин волн, разгорание флуоресценции, а также изменение глубины минимумов в спектрах второй производной. При изменении добавки полярной компоненты меняется состав сольватной оболочки (рисунок 28, 29). Можно отметить, что при добавке изопропанола более 20 объемных процентов происходит насыщение сольватной оболочки лаурдана полярным растворителем. При этом интенсивность возрастает в 30 раз, а максимум полосы флуоресценции сдвигается на 3000 см^{-1} относительно спектра лаурдана в гомогенном растворителе циклогексане.

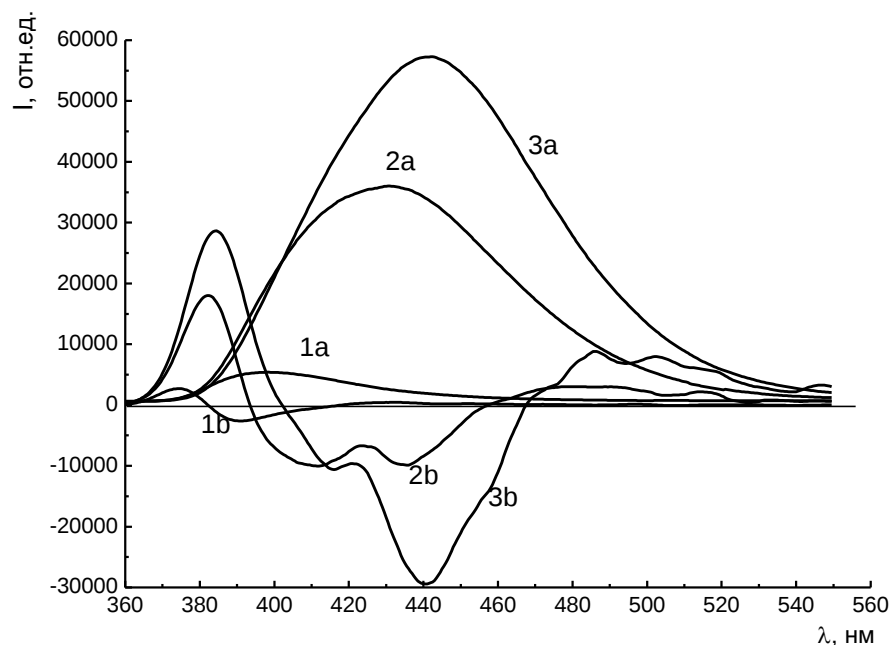


Рисунок 28 – Спектры флуоресценции лаурдана в смеси циклогексан + изопропанол (%) (1a–0%, 2a –2%, 3a –4%, 1b, 2b, 3b - соответствующие вторые производные спектрофотометрии)

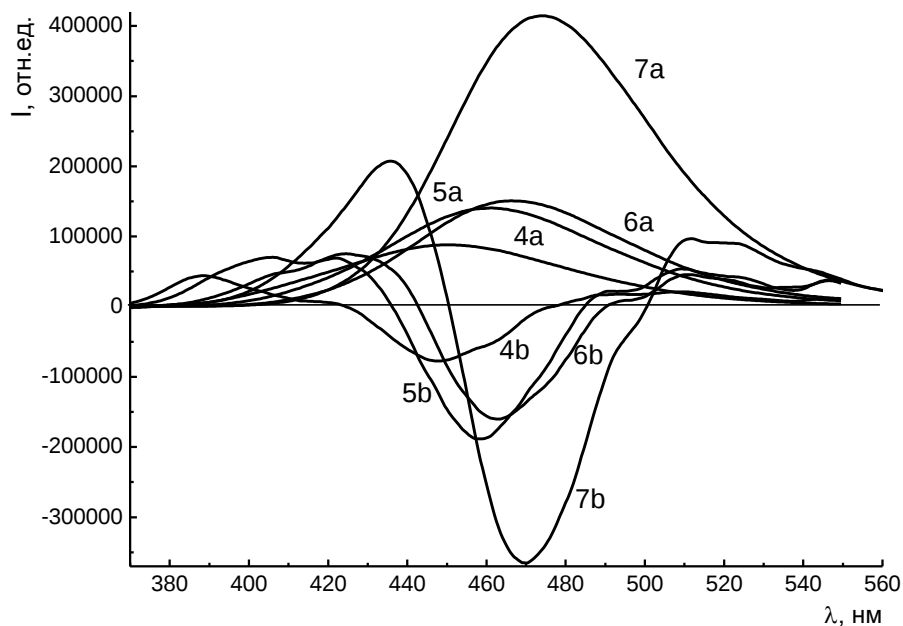


Рисунок 29 – Спектры флуоресценции лаурдана в смеси циклогексан + изопропанол (%) (4a–8%, 5a –20%, 6a – 40%, 7a – 100%, 4b, 5b, 6b, 7b - соответствующие вторые производные спектрофотометрии)

Расчеты с использованием метода МЭСП для молекулы лаурдана в геометрии возбужденного состояния в состоянии S_1 показали, что наибольший минимум протон-акцепторного взаимодействия находится вблизи атома кислорода. Поэтому наблюдаемое при добавлении растворителя - изопропанола смещение полосы в область больших длин волн и разгорание флуоресценции является следствием образования Н-связи, в которой лаурдан является акцептором протона.

В случае же добавления этилацетата в растворы лаурдана в циклогексане – процессы пересольватации идут медленнее (рисунок 30, 31) [193]. Происходящие межмолекулярные взаимодействия проявляются в смещении полосы и её структурных изменениях.

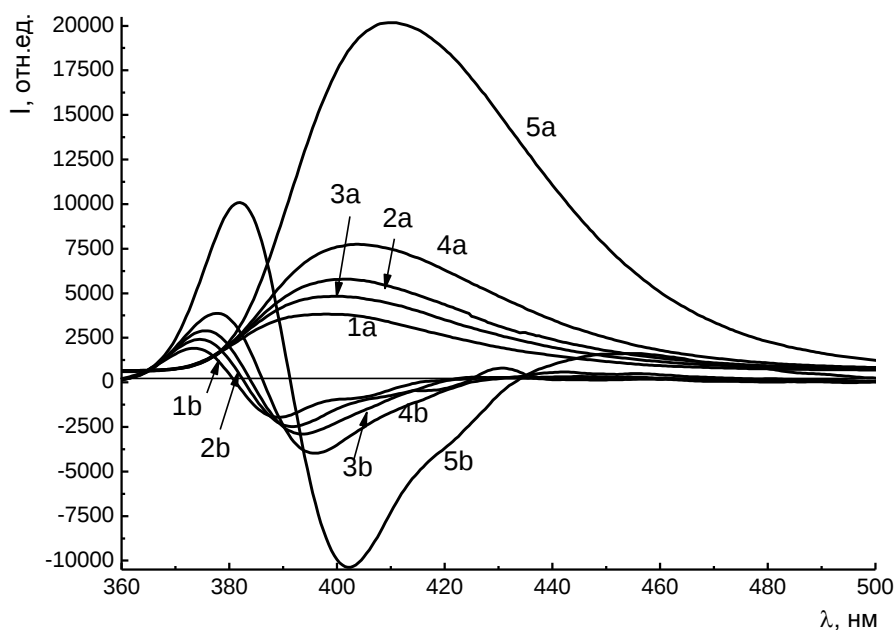


Рисунок 30 – Спектры флуоресценции лаурдана в смеси циклогексан + этилацетат (%) (1a – 0%, 2a – 1%, 3a – 2%, 4a – 4%, 5a – 10%, 1b, 2b, 3b, 4b, 5b - соответствующие вторые производные спектрофотометрии)

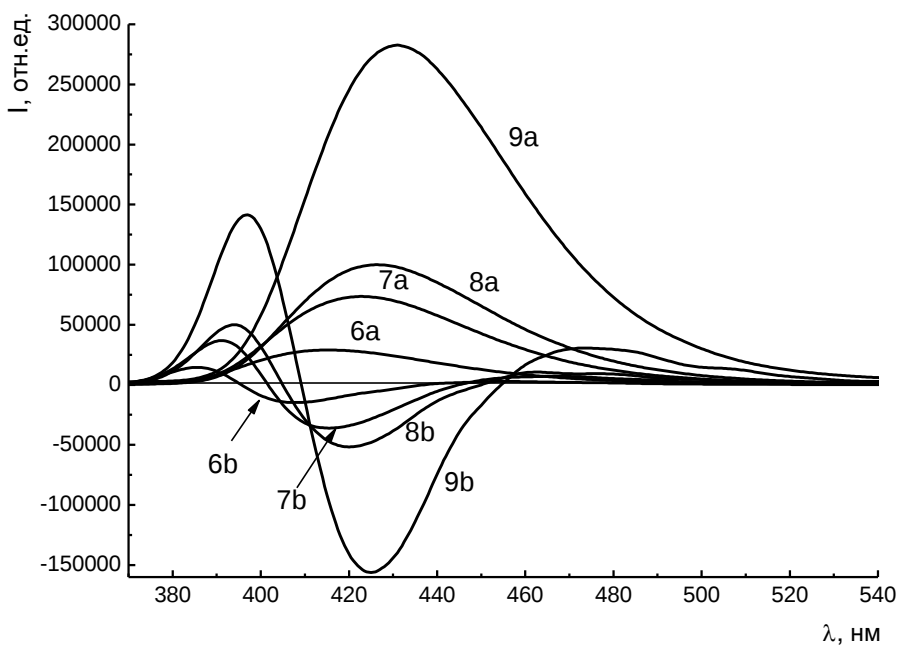


Рисунок 31 – Спектры флуоресценции лаурдана в смеси циклогексан + этилацетат (%) (6a – 20 %, 7a – 40 %, 8a – 60 %, 9a – 90 %, 6b, 7b, 8b, 9b - соответствующие вторые производные спектрофотометрии)

Следует отметить, что в отличие от раствора лаурдан в циклогексан + изопропанол, где наблюдалась сложная полоса (наличие явно выраженных минимума и перегиба в спектрах второй производной при добавках полярного растворителя), при рассмотрении

лаурдана в смеси циклогексан+этилацетат наблюдается одна полоса. Тем не менее отметим, что при насыщении сольватной оболочки лаурдана полярным растворителем наблюдается рост интенсивности, максимум полосы флуоресценции сдвигается на 1870 см^{-1} относительно лаурдана в гомогенном растворителе циклогексане [193].

Экспериментальные данные для бинарных смесей от концентрации второй компоненты приведены в [196]. В [196] значения второй компоненты приведены в молярных процентах. На рисунке 32 приведена зависимость для пары циклогексан – ацетон, на основании данных [196].

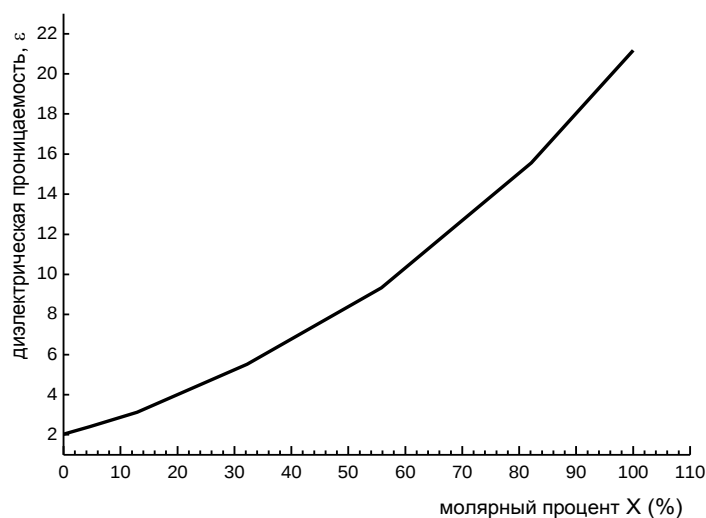


Рисунок 32 – Зависимость значения диэлектрической проницаемости от молярного процента для смеси циклогексан-ацетон

Для каждой бинарной смеси был проведен переход от объемных процентов к молярным. Затем на основании зависимостей диэлектрической проницаемости и молярного процента для смесей циклогексан + этилацетат, циклогексан + изопропанол, циклогексан + ацетон, приведенных в [196] проведено соотнесение с нашими экспериментально полученными значениями молярного процента компонент и определены соответствующие значения диэлектрической проницаемости (таблица 28).

Таблица 28 – Данные по экспериментам бинарных смесей

объемный процент ацетона, %	C, моль/л	Δv	ϵ	объемный процент изопропанола, %	C, моль/л	Δv	ϵ	H–связь, см^{-1}	H–связь, кДж/моль
циклогексан + ацетон				циклогексан + изопропанол					
2	0.27	280	2.25	2	0.262	1920	2.11	1640	19.63
4	0.54	640	2.51	4	0.524	2500	2.14	1860	22.26
8	1.087	1200	2.95	8	1.048	2900	2.25	1700	20.34
20	2.7	1830	4.87	20	2.62	3430	3.48	1600	19.15
40	5.4	2070	8.4	40	5.24	3680	6.49	1610	19.27
60	8.1	2200	12.4						
80	10.8	2310	16.68						

Таким образом, в бинарных смесях циклогексан + ацетон и циклогексан + изопропанол при смещении полосы флуоресценции в области малых добавок полярных компонентов на водородную связь приходится $1600\text{--}1860\text{ см}^{-1}$, что соответствует энергии $19.15\text{--}22.26\text{ кДж/моль}$. Стоит отметить, что, на водородную связь при рассмотрении гомогенных растворителей приходится значение 1250 см^{-1} (14.96 кДж/моль) [193, 195].

На рисунке 33 представлена зависимость интенсивности флуоресценции смеси циклогексан + изопропанол от полученной диэлектрической проницаемости.

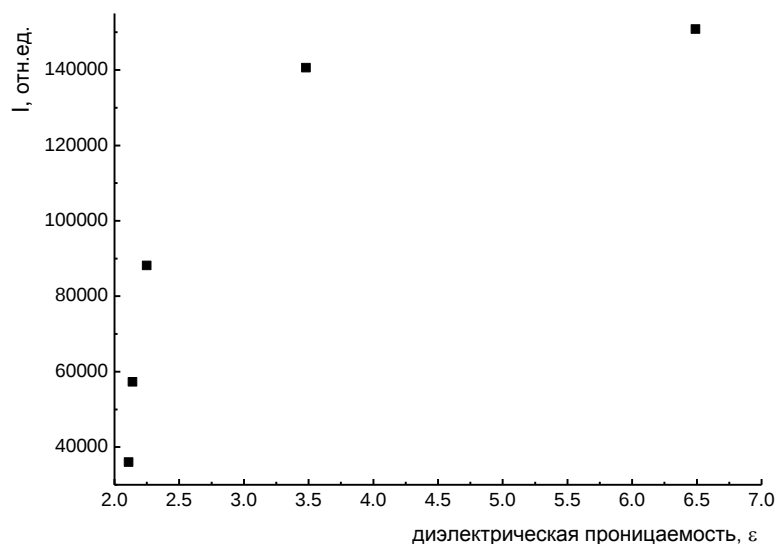


Рисунок 33 – Зависимость интенсивности флуоресценции от диэлектрической проницаемости для смеси циклогексан+изопропанол

3.5 Спектры флуоресценции продана в различных растворителях. Вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции

В разделе 2.1 диссертационной работы, применяя метод МЭСП, было показано, что у продана в возбужденном состоянии центрами взаимодействия с растворителем являются атомы кислорода и азота. Полученные расчетные данные сопоставим с экспериментальными данными.

Для молекулы продана были зарегистрированы экспериментальные спектры флуоресценции в различных растворителях. На рисунке 34 представлены спектры флуоресценции продана в неполярном растворителе гексане и полярных растворителях различной химической природы. Максимум флуоресценции соответствует 487 нм (20510 см^{-1}), 448 нм (22320 см^{-1}) и 398 нм (25100 см^{-1}) в этаноле, глицерине и гексане, соответственно.

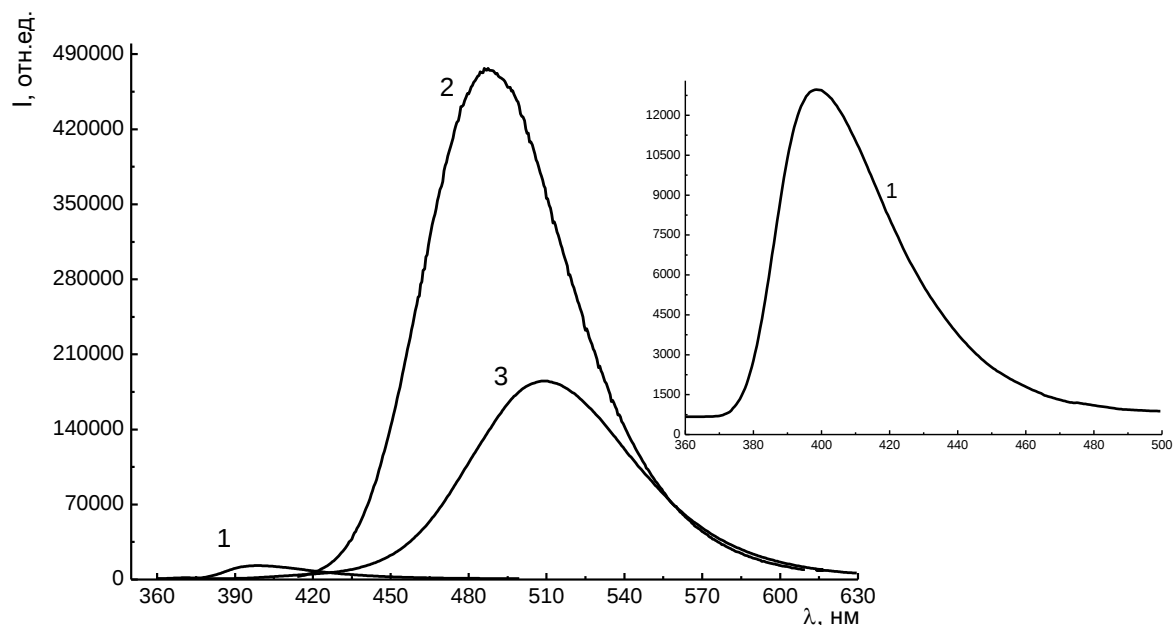


Рисунок 34 – Спектры флуоресценции продана в гексане (1), этаноле (2) и глицерине (3)

Спектры поглощения и флуоресценции ($\lambda_{\max}^{\text{ab}}$ и $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$) молекулы продана известны в 38 различных гомогенных растворителях [44]. Часть из них приведена в таблице 29. Соответствующие значения диэлектрической проницаемости были заимствованы из [93], а параметры SA и SB из [194]. Значение $f(\epsilon)$ вычислено по формуле Кирквуда–Онзагера (см. главу 1).

Используемые растворители можно разбить на две группы. В первую группу входят растворители, обладающие основными свойствами (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 12, 17). Во вторую входят растворители, имеющие кислотно-основные и кислотные свойства (13, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23).

Таблица 29 – Значения максимумов полос поглощения и флуоресценции продана в различных гомогенных растворителях

растворитель	параметр SA	параметр SB	ϵ	$f(\epsilon)$	$\lambda_{\max}^{\text{ab}}$ (нм/см ⁻¹)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ (нм / см ⁻¹)
циклогексан (1)	0.000	0.073	2.02	0.202	343.2 / 29140	392.4 / 25480
триэтиламин (2)	0.000	0.885	2.42	0.243	344.0 / 29070	404.0 / 24750
этилацетат (3)	0.000	0.542	6.02	0.384	347.8 / 28750	429.9 / 23260
диоксан (4)	0.000	0.444	2.21	0.223	347.8 / 28750	427.5 / 23340
бензол (5)	0.000	0.124	2.28	0.230	349.6 / 28600	417.2 / 23970
ацетон (6)	0.000	0.475	20.56	0.464	350.8 / 28510	446.7 / 22390
пропионитрил (7)	0.030	0.365	27	0.472	351.4 / 28460	449.7 / 22240
ацетонитрил (8)	0.044	0.286	36.2	0.479	252.2 / 28390	455.6 / 21950
циклогексанон (9)	0.000	0.482	16.1	0.454	353.0 / 28330	443.3 / 22560
анизол (10)	0.084	0.299	4.33	0.344	352.5 / 28370	428.5 / 23340
хлорбензол (11)	0.000	0.182	5.62	0.377	353.6 / 28280	425.1 / 23520
дихлорметан (12)	0.040	0.178	8.9	0.420	353.9 / 28260	439.8 / 22740

Продолжение таблицы 29

вода (13)	1.062	0.025	78.3	0.490	356.8 / 28030	527.5 / 18960
хлороформ (14)	0.047	0.071	4.7	0.355	354.9 / 28180	434.3 / 23020
бензонитрил (15)	0.047	0.281	25.2	0.470	355.8 / 28100	448.1 / 22320
1–октанол (16)	0.299	0.923	9.95	0.428	358.0 / 27930	476.4 / 20990
диметилсульфоксид (17)	0.072	0.647	49	0.484	358.5 / 27890	464.5 / 21530
2–пропанол (18)	0.283	0.830	18.3	0.460	360.5 / 27740	479.8 / 20840
метанол (19)	0.605	0.545	32.6	0.477	361.4 / 27670	502.7 / 19890
1–пропанол (20)	0.367	0.782	20.45	0.464	360.6 / 27730	486.8 / 20540
1–бутанол (21)	0.341	0.809	17.1	0.457	362.0 / 27620	484.4 / 20640
этанол (22)	0.400	0.658	24.3	0.469	362.4 / 27590	493.3 / 20280
этиленгликоль (23)	0.717	0.534	37.7	0.480	375.8 / 26610	513.9 / 19460
нитрометан (24)	0.078	0.236	38.6	0.480	–	452.9 / 22080
2–бутанон (25)	0.000	0.520	18.5	0.460	352.2 / 28390	424.8 / 23540
толуол (26)	0.000	0.128	2.38	0.239	348.7 / 28680	416.0 / 24040

На рисунке 35 показана зависимость положения максимума флуоресценции продана от диэлектрической проницаемости среды. Графическая иллюстрация построена на основании данных, приведенных в таблице 29.

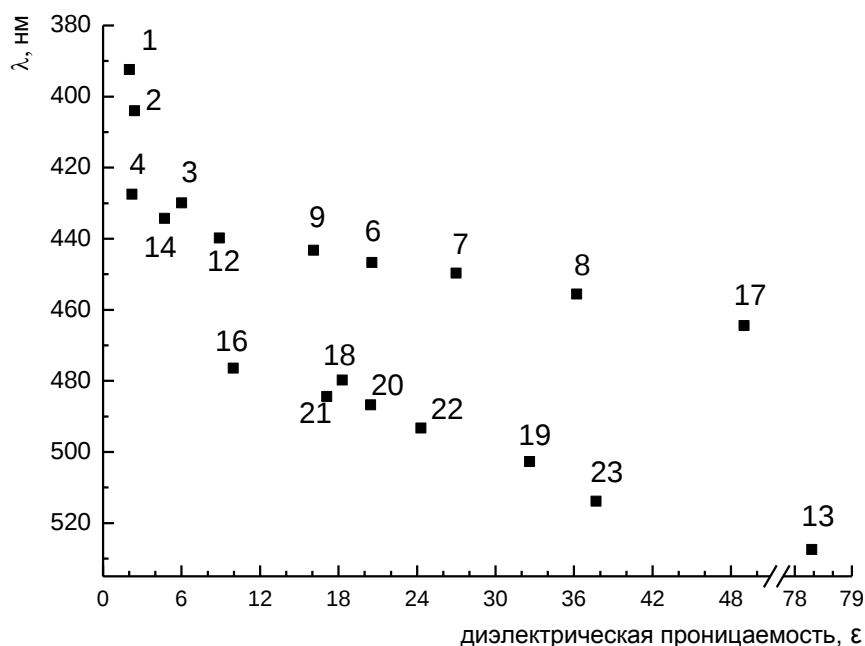


Рисунок 35 – Зависимость положения максимума флуоресценции от диэлектрической проницаемости среды. Нумерация растворителей приведена согласно таблице 29

Анализ данных таблицы показал, что смещение полосы флуоресценции продана при переходе от циклогексана к гидроксилсодержащим растворителям имеют величину примерно 5500 см^{-1} (метанол, этанол, пропанол). Для апротонных растворителей (ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, этилацетат) смещение составляет около 3100 см^{-1} . Полученный дипольный момент по методу спектральных сдвигов для флуоресцентного состояния продана в циклогексане составляет 15 D.

На рисунке 36 для сравнения приведены результаты по экспериментальным данным для продана и лаурдана в одинаковых растворителях. Значения $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ для продана были взяты из таблицы 29, а значения для лаурдана соответствуют данным таблицы 24. По рисунку 36 видно, что $\lambda_{\max}^{\text{fl}}$ близки по значению.

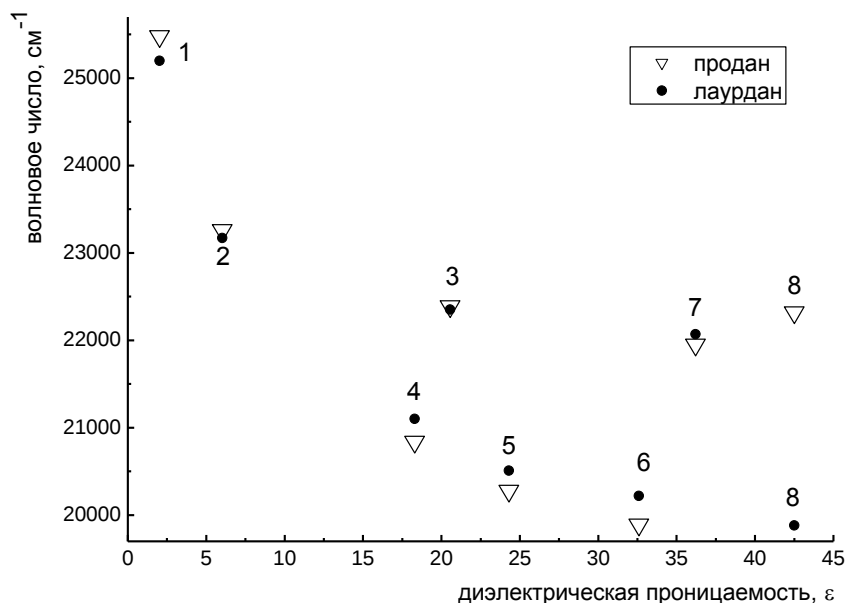


Рисунок 36 – Зависимость максимума флуоресценции продана и лаурдана от диэлектрической проницаемости растворителя: 1 – циклогексан, 2 – этилацетат, 3 – ацетон, 4 – изопропанол, 5 – этанол, 6 – метанол, 7 – ацетонитрил, 8 – глицерин)

Как ранее было сделано и для молекулы лаурдан – для анализа вклада водородной связи в смещение полосы флуоресценции продана проведено рассмотрение пар растворителей, для которых величина диэлектрической проницаемости ϵ и показатель преломления по величине близки, но один из них обладает кислотно – основными свойствами, а другой растворитель только основными свойствами, т.е. параметр $SA=0$. Рассмотрение ведется относительно неполярного растворителя - гексана. Рассмотренные пары растворителей, удовлетворяющие такому условию, были выбраны аналогично как при рассмотрении вклада эффектов растворителя в смещение полосы флуоресценции для лаурдана: метанол–ацетонитрил, изопропанол–ацетон, этанол–ацетон. При рассмотрении сдвига максимума спектра флуоресценции для лаурдана в данных парах растворителей относительно циклогексана получаем 5590, 3540, 3100, 4940 и 5200 см^{-1} для метанола, ацетонитрила, ацетона, изопропанола и этанола, соответственно (таблица 24).

Величина сдвига за счет Н–связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол – этанол – метанол составляет 1270–1990 см^{-1} соответственно. Параметр кислотности спиртов меняется в пределах от 0.283 до 0.605 [193].

Таким образом, в смещение полосы флуоресценции продана вклад водородной связи при переходе от метанола к ацетонитрилу, от изопропанола к ацетону и от этанола к

ацетону составляет около 35%. Оставшиеся 65% приходятся на общие эффекты растворителя. Из полученного можно сделать заключение, что больший вклад в смещение полосы флуоресценции продана вносят общие эффекты растворителя. Для пары глицерин-диметилсульфоксид (данные по продану в глицерине получены нами, а значения для диметилсульфоксида - из таблицы 29) вклад в смещение полосы флуоресценции за счет водородной связи 25 % (1370 см^{-1}).

Стоит заметить, что величина сдвига за счет Н-связи в ряду изопропанол – этанол – метанол для продана больше полученного сдвига для лаурдана.

Выводы по третьей главе

Рассмотрены спектры флуоресценции лаурдана и продана в растворителях различной химической природы. Оценен вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции в гомогенных растворителях с различными параметрами кислотности и сравнимыми по величине диэлектрической проницаемости. Проведены квантово-химические расчеты в ацетоне, этаноле и метаноле и тетрагидрофуране в модели поляризационного континуума. Оценен вклад водородной связи в смещение полосы флуоресценции лаурдана и продана. Проведен расчет дипольного момента лаурдана с учетом растворителей с различными параметрами кислотности и основности. Оценены параметры полярности, кислотности и основности растворителя Тритон X-100.

По результатам второй главы формулируется следующее защищаемое положение:

- **В величину смещения полосы флуоресценции лаурдана и продана в ряду растворителей изопропанол – этанол – метанол 65% вклада вносят общие эффекты растворителя, остальные 35% – водородные связи как специфические эффекты растворителя.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально и теоретически исследованы спектрально-люминесцентные свойства флуоресцентных зондов на примере лаурдана и продана. Обобщая полученные данные, можно отметить следующие результаты и выводы работы:

Основные результаты работы:

1. Получены оптимизированные структуры и проведен анализ методом молекулярной динамики исследуемых флуоресцентных зондов. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств учтена структурная нежесткость молекул.
2. Квантово-химическими методами для молекул рассчитаны энергии и волновые функции электронных состояний, дипольные моменты, силы осцилляторов переходов, распределение электронной плотности, оценены константы скорости фотофизических процессов и квантовый выход флуоресценции.
3. Для выявления роли диметиламино группы в формировании полос и спектральных характеристик исследована молекула прон.
4. Полученные для продана методом ЧПДП результаты сопоставлены с литературными данными, полученными методами DFT/SCI, ZINDO/S, AM1/CISD.
5. Определены возможные структуры молекулы лаурдан в основном и возбужденном состоянии, соответствующие глобальному и локальным энергетическим минимумам. Для полученных структур проведены квантово-химические расчеты методом TDDFT.
6. Для лаурдана и продана проведен расчет спектральных характеристик в газовой и конденсированной фазах в рамках модели поляризационного континуума (IEFPCM).
7. С помощью метода МЭСП определены возможные центры специфической сольватации молекул лаурдана и продана с протонодонорным растворителем в основном и возбужденных состояниях.
8. Для выбранных флуоресцентных зондов экспериментально интерпретированы спектры поглощения и флуоресценции как в инертном растворителе, так и в растворителях различной химической природы. Проведен анализ межмолекулярных взаимодействий. Оценен вклад общих эффектов растворителя в смещение полос флуоресценции исследуемых молекул.
9. Показана возможность использования флуоресцентных зондов для оценки полярности протонодонорных и протоноакцепторных растворителей. Оценены параметры кислотности, основности и полярности для растворителя Тритон X-100.

Основные научные выводы:

1. При исследовании спектрально-люминесцентных свойств продана и лаурдана необходимо учитывать структурную нежесткость молекул в виде вращения фрагментов зондов относительно друг друга. Различные структуры вносят вклад в спектр флуоресценции в гексане.
2. Методом ЧПДП показано, что максимальное изменение дипольного момента относительно основного состояния для продана и лаурдана соответствует S_4 и S_3 состояниям, соответственно.
3. Учет данных МЭСП показал возможность взаимодействия с протонодонорным растворителем. Для лаурдана таким центром являются атомом кислорода и азота в основном состоянии и атом кислорода и углерод углеводородной цепочки в нижнем возбужденном состоянии. Протоноакцепторная способность продана в основном состоянии определяется атомом кислорода.
4. Анализ динамического поведения показал отсутствие O-TICT и N-TICT конформации зондов в состояниях S_0 и S_1 .
5. В основном и возбужденном состояниях лаурдана определено 11 возможных геометрических структур. Конфигурация, соответствующая глобальному минимуму энергии зонда, – «плоская». Остальные 10 структур лаурдана связаны углами отклонения C-C связей углеводородной цепочки от плоскости.
6. Показано, что каждой структуре зонда с отклонением C-C связей в неполярном растворителе соответствует одно эмиссионное состояние, которое лежит в интервале $25800\text{--}26380\text{ см}^{-1}$ (ЧПДП) и $24780\text{--}26350\text{ см}^{-1}$ (TDDFT/B3LYP/IEFPCM) и соответствует экспериментальному максимуму полосы флуоресценции лаурдана (25470 см^{-1}).
7. Квантовый выход флуоресценции из состояния S_1 для продана составляет $2.4 \cdot 10^{-4}$. Для плоской и неплоской структуры лаурдана это значение соответствует 0.031 и 0.129, соответственно. Полученные структуры лаурдана с изменением C-C связи обладают низким квантовым выходом $\sim 3 \cdot 10^{-2}$.
8. Величина сдвига за счет H-связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол – этанол – метанол изменяется в пределах $1250\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ для лаурдана и $1270\text{--}1990\text{ см}^{-1}$ для продана.

В заключении выражаю благодарность за консультации и ценные обсуждения доктору физико-математических наук, профессору Артюхову Виктору Яковлевичу, кандидату физико-математических наук, доценту Морозовой Юлии Петровне и кандидату физико-математических наук, доценту Жарковой Оксане Михайловне.

Автор выражает благодарность ведущему электрику кафедры оптики и спектроскопии Б.В. Королёву за техническую поддержку спектрофотометров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов, Г. Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов / Г. Е. Добрецов. – М. : Мир, 1989. – 500 с.
2. Иванова, С. В. Использование флуоресцентных методов в медицине / С. В. Иванова, Л. Н. Кирпиченок // Медицинские новости. – 2008. – № 12. – С. 56–61.
3. Зубрицкая, Г. П. Изменение активности ферментов антиоксидантной защиты и физического состояния мембранных липидов в эритроцитах новорожденных при патологических состояниях перинатального периода / Г. П. Зубрицкая, А. Г. Кутько // Известия национальной академии наук Беларуси. – 2012. – № 1. – С. 9–13.
4. Jazdyn, J. Ground and excited state dipole moments of laurdan determined from solvatochromatic and thermochromatic shifts of absorption and fluorescence spectra / J. Jazdyn, G. Czechowski, D. Bauman // Z. Naturforsch. – 2000. – V. 55a. – № 9–10. – P. 810–816.
5. Kozyra, K. A. Phase transition affects energy transfer efficiency in phospholipids vesicles / K. A. Kozyra, J. R. Heldt, M. Engelke, H. A. Diehl // Spectrochimica Acta Part A. – 2005. – V. 61. – P. 1153–1161.
6. Брозис, М. Неоднородное уширение электронных спектров лаурдана / М. Брозис, К. А. Козыра, В. И. Томин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 3 – С. 412–414.
7. Brozis, M. The red – edge Effects in Laurdan Solutions / M. Brozis, V. I. Tomin, J. Heldt // Chemical Physics. – 2003. – V. 58a. – P. 109–117.
8. Cíntia, C. Electric dipole moments of the fluorescent probes Prodan and Laurdan: experimental and theoretical evaluations / C. Cíntia, K. Coutinho, M. T. Lamy // Biophysical Reviews. – 2014. – V. 6, № 1. – P. 63–74.
9. Ilich, P. Singlet adiabatic states of solvated PRODAN: A semiempirical molecular orbital study / P. Ilich, F. G. Prendergast // The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – № 93. – P. 4441–4447.
10. Parusel, A. B. J. Nonlinear optics. A semiempirical study of organic chromophores / A. B. J. Parusel, R. Schamschule, G. Köhler // Journal of Molecular Structure (Theochem). – 2001. – № 3. – P. 253–261.
11. Брозис, М. Электронные энергии, дипольные электрические моменты и распределение по конформационным состояниям метильных групп молекулы

- лаурдана / М. Брозис, В. И. Томин, Ю. Хелд // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 5. – С. 589–591.
12. Sun, S. 6-Propionyl-2-(N,N-Dimethylamino)Naphthalene (PRODAN) Revisited / S. Sun, M. F. Heitz, S. L. Perez, L. A. Colon, S. Bruckenstein and F. V. Bright // *Applied Spectroscopy*. – 1997. – V. 51, № 9. – P. 1316–1322.
 13. Parasassi, T. Laurdan and Prodan as polarity sensitive fluorescence membrane probes / T. Parasassi, E. K. Krasnowska, L. Bagatolli, E. Gratton // *Journal of Fluorescence*. – 1998. – V. 8, № 4. – P. 365–373.
 14. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии / Дж. Лакович. – М. : Мир, 1986. – 496 с.
 15. Майер, Г. В. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Р. Т. Кузнецова, Н. Р. Риб, и др. – Новосибирск : СО РАН, 1997. – 230 с.
 16. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, et al. // *Journal of Computational Chemistry*. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
 17. Becke, A. D. Density – functional thermochemistry. III. The role of exchange / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
 18. Grimme, S. Double hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules / S. Grimme, F. Neese // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. – P. 154116–154128.
 19. Cossi, M. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model / M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi // *Chemical Physics Letters*. – 1996. – V. 255. – P. 327–335.
 20. Kawski, A. Thermochromic shifts of absorption and fluorescence spectra and excited state dipole moment of LAURDAN / A. Kawski, B. Kuklinski, P. Bojarski, H. Diehl // *Z. Naturforsch.* – 2000. – V. 55a. – P. 817–822.
 21. Москва, В. В. Водородная связь в органической химии / В. В. Москва // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – № 2. – С. 58–64.
 22. Артюхов, В. Я. Комплексный подход к исследованию фотоники молекул / В. Я. Артюхов, Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, Н. И. Селиванов, В. Г. Плотников, и др. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2008. – № 10. – С. 93–107.

23. Demchenko, A. P. Monitoring biophysical properties of lipid membranes by environment-sensitive fluorescent probes / A. P. Demchenko, Y. Mély, G. Duportail, A. S. Klymchenko // *Biophysical Journal*. – 2009. – V. 9. – С. 3461–3470.
24. Golfetto, O. Laurdan Fluorescence Lifetime Discriminates Cholesterol Content from Changes in Fluidity in Living Cell Membranes / O. Golfetto, E. Hinde, E. Gratton // *Biophysical Journal*. – 2013. – V. 104(6). – P. 1238–1247.
25. Johnsson, N. Chemical Tools for Biomolecular Imaging / N. Johnsson, K. Johnsson // *ACS Chemical Biology* 2. – 2007. – V. 1. – P. 31–38.
26. Terai, T. Fluorescent probes for bioimaging applications / T. Terai, T. Nagano // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2008. – V. 12 – P. 515–521.
27. Светеличный, Ю. В. Роль полярных групп липидного бислоя в динамике формирования спектра флуоресценции зонда ДМХ / Ю. В. Светеличный, Г. Е. Добрецов, Ф. Мерлоа, С. К. Гуларян, Т. И. Сырейщикова // *Биол. мембраны*. – 2006. – Т. 23. – С. 57.
28. Гуларян, С. К. Флуоресцентный зонд 4-диметиламинохалкон: влияние полярности среды на динамику процессов релаксации в возбуждённом состоянии / С. К. Гуларян, О. М. Саркисов, Г. Е. Добрецов, В. Ю. Светличный, Ф. Е. Гостев, и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2004. – № 8. – С. 1607–1610.
29. Weber, G. Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino) naphthalene / G. Weber, F. G. Farris // *Biochemistry*. – 1979. – V. 18, № 14. – P. 3075–3078.
30. Brozis, M. Inhomogeneous broadening of the electronic spectra of Laurdan / M. Brozis, K. A. Kozyra, V. I. Tomin, J. Heldt // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2002. – V. 69, № 3. – P. 480–483.
31. Болдырев, И. А. Приключения флуоресцентных молекул в биологических мембранах / И. А. Болдырев, Ю. Г. Молотковский // *ПРИРОДА*. – 2010. – №7. – С. 38–41.
32. Артюхов, В. Я. Комплексообразование и фотопроцессы в молекуле PRODAN / В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2004. – № 11. – С. 71–75.
33. Artukhov, V. Ya. Features of absorption and fluorescence spectra of prodan / V. Ya. Artukhov, O. M. Zharkova, Ju. P. Morozova // *Specrochimica Acta Part A*. – 2007. – V. 68. – P. 36–42.

34. Moyano, F. New insights on the behavior of PRODAN in homogeneous media and in large unilamellar vesicles / F. Moyano, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – P. 11838–11846.
35. Krasnowska, E. PRODAN as a membrane surface fluorescence probe: partitioning between water and phospholipid phases / E. Krasnowska, E. Gratton, T. Parasassi // *Biophysical Journal*. – 1998. – V. 74. – P. 1984–1993.
36. Bagatolli, L. A. A model for the interaction of 6-lauroyl-2-(*N,N*-dimethylamino)naphthalene with lipid environments: implications for spectral properties / L. A. Bagatolli, T. Parasassi, G. D. Fidelio, E. Gratton // *Photochemistry and Photobiology*. – 1999. – V. 70 – P. 557–564.
37. Mennucci, B. How the environment controls absorption and fluorescence spectra of PRODAN: A quantum-mechanical study in homogeneous and heterogeneous media / B. Mennucci, M. Caricato, F. Ingrosso, C. Cappelli, R. Cammi, et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112. – P. 414–423.
38. Kusube, M. Pressure-induced phase transitions of lipid bilayers observed by fluorescent probes Prodan and Laurdan / M. Kusube, N. Tamai, H. Matsuki, S. Kaneshina // *Biophysical Chemistry*. – 2005. – V.117. – P. 199–206.
39. Parasassi, T. Modulation and dynamics of phase properties in phospholipid mixtures detected by Laurdan fluorescence / T. Parasassi, G. Ravagnan, R. M. Rusch, E. Gratton // *Photochemistry and Photobiology A*. – 1993. – V. 57, № 3. – P. 403–410.
40. Parasassi, T. Quantitation of lipid phases in phospholipid vesicles by the generalized polarization of Laurdan fluorescence / T. Parasassi, G. De Stasio, G. Ravagnan, R. M. Rusch, E. Gratton, // *Biophysical Journal*. –1991. –V.60, № 1. – P. 179–189.
41. Balter, A. Some remarks on the interpretation of the spectral properties of prodan / A. Balter, W. Nowak, W. Pawelkiewicz, A. Kowalczyk // *Chemical Physics Letters*. – 1988. – V. 143. – P. 565–570.
42. Касторная, А. П. Изучение модификации липидного бислоя под действием фибриллярного лизоцима методом флуоресцентной спектроскопии / А. П. Касторная, В. М. Трусова, Г. П. Горбенко // *БЮФІЗИЧНИЙ ВІСНИК*.– 2010.– Вып. 25(2). – С. 47–54.
43. Nemkovich, N. A// Molecular stark-effect spectroscopy of Prodan and Laurdan in different solvents and electric dipole moments in their equilibrated ground and Franck-Condon excited state / N. A. Nemkovich, W. Baumann // *Photochemistry and Photobiology A*. – 2007. – V. 185. – P. 26–31.

44. Catalan, J. Analysis of the solvent effect on the photophysics properties of 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (PRODAN) / J. Catalan, P. Perez, J. Laynez, F. G. Blanco // *Journal of Fluorescence*. – 1991. – V. 1, № 4. – P. 215–223.
45. Bunker, C. E. A Photophysical study of solvatochromic probe 6-Propionyl-2-(N,n-Dimethylamino)-naphthalene (Prodan) in solution / C. E. Bunker, T. L. Bowen, Y. P. Sun // *Photochemistry and Photobiology*. – 1993. – V. 58, № 4. – P. 499–505.
46. Jozefowicz, M. Effect of hydrogen bonding on the intramolecular charge transfer fluorescence of 6-dodecanoyl-2-dimethylaminonaphthalene / M. Jozefowicz, K. A. Kozyra, J. R. Heldt, J. Heldt // *Chemical Physics*. – 2005. – V. 320. – P. 45–53.
47. Parusel, A. B. J. Comparative theoretical study on charge-transfer fluorescence probes: 6-propanonyl-2-(N,N-dimethylamino)naphthalene and derivatives / A. B. J. Parusel, W. Nowak, S. Grimme // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1998. – № 102. – P. 7149–7156.
48. Жаркова, О. М. Роль геометрических структур продана в определении возможных центров в образовании водородной связи / О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова, А. А. Лукашевская, В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2008. – Т. 51, № 1. – С. 10–16.
49. Bagatolli, L. A. Direct observation of lipid domains in free-standing bilayers using two-photon excitation fluorescence microscopy / L. A. Bagatolli, E. Gratton // *Journal of Fluorescence*. – 2001. – V. 11, № 3. – P. 141–160.
50. Krasnowska, E. K. Surface properties of cholesterol-containing membranes detected by Prodan fluorescence / E. K. Krasnowska, L. A. Bagatolli, E. Gratton, T. Parasassi // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2001. – V. 1511, № 2. – P. 330–340.
51. Sengupta, B. Characterization of the fluorescence emission properties of prodan in different reverse micellar environments / B. Sengupta, J. Guharay, P. K. Sengupta // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2000. – V. 56. – P. 1433–1441.
52. Green, A. M. Carbonyl-Twisted 6-Acyl-2-dialkylaminonaphthalenes as Solvent Acidity Sensors / A. M. Green, H. R. Naughton, Z. B. Nealy, R. D. Pike, C. J. Abelt // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – V. 78. – P. 1784–1789.
53. Kozyra, K. A Influence of DPPC Liposome Concentration on the Fluorescence Properties of PRODAN and LAURDAN / K. A. Kozyra, J. R. Heldt, G. Gondek, P. Kwiek, J. Heldt // *Z. Naturforsch.* – 2004. – № 59a. – P. 809–818.
54. Nowak, W. On the possibility of fluorescence from twisted intramolecular charge transfer states of 2-dimethylamino-6-acylnaphthalenes. A quantum-chemical study / W. Nowak, P.

- Adamczak, A. Balter, A. Sygula // *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. – 1986. – V. 139. – P. 13–23.
55. Rollinson, A. M. High-pressure study of luminescence from intramolecular CT compounds / A. M. Rollinson, H. G. Drickamer // *Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 73. – P. 5981–5996.
 56. Морозова, Ю. П. Конформационные переходы молекулы лаурдана в спектрах поглощения и флуоресценции / Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, Т. Ю. Балакина (Титова), В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 79–84.
 57. Брозис, М. Люминесценция молекул с внутренним переносом заряда при длинноволновом возбуждении / М. Брозис, В. И. Томин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2003. – Т. 70, № 4. – С. 465–468.
 58. Everett, R. K. Does PRODAN possess an O-TICT excited state? Synthesis and properties of two constrained derivatives / R. K. Everett, H. A. A. Nguyen, C. J. Abelt // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 114, № 14. – P. 4946–4950.
 59. Novaira, M. New insights on the photophysical behavior of PRODAN in anionic and cationic reverse micelles: from which state or states does it emit? / M. Novaira, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – P. 748–759.
 60. Grabowski, Z. R. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer – focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures / Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig // *Chemical Reviews*. – 2003. – V. 103. – P. 3899–4031.
 61. Теренин, А. Н. Фотоника молекул красителей / А. Н. Теренин. – Л. : Наука, 1967. – 616 с.
 62. Кашапова, Э.Р. Электронно-возбужденные состояния и фотофизические процессы в цианиновых красителях : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Кашапова Эльвира Рамисовна. – Томск, 2013. – 144с.
 63. Plotnikov, V. G. Regularities of the processes of radiationless conversion in polyatomic molecules / V. G. Plotnikov // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 1979. – V. 16, № 4. – P. 527–541.
 64. Плотников, В. Г. Фотофизические процессы и фотодиссоциация химических связей в многоатомных молекулах / В. Г. Плотников, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов // *Химия высоких энергий*. – 2007. – Т. 41, № 3. – С. 166–188.

65. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules discussions / M. Kasha // Faraday Society. – 1950. – V. 9. – P. 14–19.
66. Штерн, Э. Электронная и абсорбционная спектроскопия в органической химии / Э. Штерн, К. Тиммонс. – М. : Мир, 1974. – 295 с.
67. Турро, Н. Молекулярная фотохимия / Н. Турро. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
68. Артюхов, В. Я. Трехцентровые интегралы одноэлектронного оператора спин-орбитального взаимодействия / В. Я. Артюхов, В. А. Помогаев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2000. – Т. 43, № 7. – С. 68–78.
69. Майер, Г. В. Квантовая химия, строение и фотоника молекул / Г. В. Майер, В. И. Данилова. – Томск : ТГУ, 1984. – 218 с.
70. Помогаев, В.А. Исследование интеркомбинационной конверсии в некоторых молекулярных комплексах : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Помогаев Владимир Анатольевич. – Томск, 2002. – 148 с.
71. Свердлова, О. В. Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Л. : Химия, 1985. – 248 с.
72. Жаркова, О. М. Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства производных нафталина и кумарина 1 : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Жаркова Оксана Михайловна. – Томск, 2005. – 128 с.
73. Паркер, С. Фотолюминесценция растворов / С. Паркер. – М. : Мир, 1972. – 300 с.
74. Лёвшин, Л. В. Люминесценция и её измерение : молекулярная люминесценция / Л. В. Лёвшин, А. М. Салецкий. – М. : МГУ, 1989. – 277 с.
75. Елисеев, А. А. Компьютерная спектрометрия в медицинской диагностике / А.А. Елисеев, Ю. П. Морозова, В. А. Козинская, Б. В. Королев, И. В. Кулагина, и др. // Вестник Томского государственного университета. – 2000. – № 269. – С. 113–117.
76. Рабек, Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике / Я. Рабек. – М. : Мир, 1985. – Т. 2. – 600 с.
77. Козман, У. Введение в квантовую химию / У. Козман. – М. : ИИЛ, 1960. – 558 с.
78. Давыдов, А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. – М. : Наука, 1973. – 704 с.
79. Берсукер, И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И. Б. Берсукер. – Л. : Химия, 1986. – 288 с.
80. Хартри, Д. Р. Расчёты атомных структур / Д. Р. Хартри. – М. : ИИЛ, 1960. – 271 с.
81. Мак-Вини, Р. Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф. – М. : Мир, 1972. – 380 с.

82. Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory / C. C. J. Roothaan // *Reviews of Modern Physics*. – 1951. – V. 23, № 2. – P. 69–78.
83. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии : учебное пособие / В. А. Блатов, А. П. Шевченко, Е. В. Пересыпкина. – Издательство : Универс-групп. Самара, 2005. – 32 с.
84. Эллис, Р. Возбуждённые электронные состояния органических молекул / Р. Эллис, Г. Джаффе. – М. : Мир, 1980. – Т. 2. – С. 65–126.
85. Bene, D. J. Use of CNDO method in spectroscopy. Benzene, pyridine, diazines / J. D. Bene, H. H. Jaffe // *Chemical Physics*. – 1968. – V. 48. – P. 1807–1818.
86. Артюхов, В. Я. Пакет программ для расчета электронной структуры, электронных спектров, внутри - и межмолекулярных взаимодействий в молекулах // В. Я. Артюхов, В. И. Данилова. – 1985. – 18 с.– Деп. в ВИНТИ 12.11.85, №7918-В.
87. Артюхов, В. Я. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП / В. Я. Артюхов, А. И. Галеева // *Известия вузов СССР. Физика*. – 1986. – № 11. – С. 96–100.
88. Артюхов, В. Я. Вычислительный практикум по молекулярной спектроскопии и фотофизике молекул / В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова – Томск : ТГУ, 2003. – 60 с.
89. Плотников, В. Г. Процессы внутренней конверсии в ароматических примесных молекулах / В. Г. Плотников, Б. А. Долгих // *Оптика и спектроскопия*. – 1977. – Т. 43, вып. 5. – С. 882–890.
90. Артюхов, В. Я. Процессы внутренней конверсии в полиаценах // В. Я. Артюхов, А. И. Галеева, Г. В. Майер, В. В. Пономарев // *Оптика и спектроскопия*. – 1997. – Т. 82, вып. 4. – С. 563–566.
91. Майер, Г. В. Процессы интеркомбинационной конверсии с участием высоковозбужденных электронных состояний / Г. В. Майер, В. А. Карыпов, О. К. Базыль, В. Я.Артюхов // *Оптика и спектроскопия*. – 1988. – Т. 64, вып. 5. – С. 1018–1020.
92. Помогаев, В. А. Спин-орбитальное взаимодействие в молекулярных комплексах нафталина с производными антрацена / В. А. Помогаев, В. Я. Артюхов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2001. – Т. 68, № 2. – С. 192–197.
93. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Гордон. – М. : Мир, 1979. – 712 с.

94. Китайгородский, А. И. Строение органического вещества: Данные структурных исследований (1929-1970) / А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий, В. К. Бельский. – М. : Наука, 1980. – 648 с.
95. Китайгородский, А. И. Строение органического вещества: Данные структурных исследований (1971-1973) / А. И. Китайгородский, П. М. Зоркий, В. К. Бельский. – М. : Наука, 1982. – 511 с.
96. Артюхов, В. Я. Квантово-химические расчёты электронно-возбуждённых состояний молекулы продана и его комплексов в воде / В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 3. – С. 330–334.
97. Герцберг, Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : Мир, 1969. – 772 с.
98. Майер, Г. В. Теоретическое исследование спектрально-люминесцентных свойств пара-терфенила в различных фазовых состояниях / Г. В. Майер, В. П. Щербина // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 52, вып. 6. – С. 1068–1070.
99. Артюхов, В. Я. Электронные спектры и фотопроцессы в молекулах ксантеновых красителей : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Артюхов Виктор Яковлевич. – Томск, 1987. – 128 с.
100. Грузинский, В. В. Теоретическое определение спектрально-люминесцентных свойств сложных молекул с целью выяснения их генерационной способности / В. В. Грузинский, В. И. Данилова, Т. Н. Копылова, Г. В. Майер, В. К. Шалаев // Квантовая электроника. – 1981. – № 8. – С. 1702–1707.
101. Галеева, А. И. Спектры, фотофизические процессы и генерационная способность соединений на основе оксазола и оксадиазола в конденсированной и газовой фазах : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / Галеева Асия Ибрагимовна. – Томск, 1986. – 188 с.
102. Грузинский, В. В. Спектрально-люминесцентные свойства органических соединений с цепочкой ароматических и гетероциклов / В. В. Грузинский, Г. В. Майер, К. М. Дегтяренко, В. С. Черкасов // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 55, вып. 3. – С. 578–580.
103. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с.

104. Dreuw, A. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules / A. Dreuw, M. Head-Gordon // *Chemical Reviews*. – 2005. – V. 105. – P. 4009–4037.
105. Fabian, J. TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds / J. Fabian // *Dyes and Pigments*. – 2010. – V. 84. – P. 36–53.
106. Экспериментальные и теоретические методы изучения возбужденных состояний: учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий» / С. В. Зеленцов. – Нижний Новгород : ННГУ, 2007. – 78 с.
107. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие / А. И. Ермаков. – М. : Издательство Юрайт, 2010. – 555 с.
108. Пентин, Ю. А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.
109. Компьютерное моделирование молекулярных систем. Квантовая химия на ПК : учебно-методическое пособие / В. Б. Кобычев. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 87 с.
110. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / под ред. Дж. Сигала. – М. : Мир, 1980. – Т. 1,2.
111. Немухин, А. В. Компьютерное моделирование в химии / А. В. Немухин // *Соросовский образовательный журнал. Химия*. – 1998. – № 6. – С.48–52.
112. Стереохимия : учебное пособие для вузов / В. М. Потапов. – М. : Химия. – 464 с.
113. Дашевский, В. Г. Конформационный анализ органических молекул / В. Г. Дашевский. – М. : Химия, 1982. – 272 с.
114. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М. : Техносфера, 2007. – 368 с.
115. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
116. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н. Ф. Степанов, В. И. Пупышев. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.
117. Буркерт, У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Аллинжер. – М. : Мир, 1986. – 364 с.
118. Компьютерное моделирование: учебно-методическое пособие / С. А. Клюев. – Волгоград : ВолГТУ, 2009. – 89 с.

119. Gruebele, M. Protein dynamics: from molecules, to interactions, to biology / M. Gruebele // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2009. – № 10. – P. 1360–1368.
120. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
121. Практическое руководство по программному пакету GAMESS для ab initio квантовохимических расчётов / Р. Р. Валиев, В. Н. Черепанов. – Томск : Томский государственный университет, 2012. – 52 с.
122. Хурсан, С. Л. Лекции по квантовой механике и квантовой химии [Электронный ресурс] / С. Л. Хурсан, Д. Г. Семесько // Уфимское квантовохимическое общество. Виртуальная квантовохимическая лаборатория. – Режим доступа : <http://www.qchem.ru/lectures/> (Дата обращения : 03.10.14)
123. Режим доступа : <http://www.chemcraftprog.com/> (Дата обращения : 03.10.14)
124. Бахшиев, Н. Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий : процессы сольватации и комплексообразования / Н. Г. Бахшиев. – С.-Петербург : Изд-во СПбГУ, 2005. – 500 с.
125. Мак-Глинн, С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киноста. – М. : Мир, 1972. – 448 с.
126. Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt. – Weinheim : Willey-VCH, 2003. – 630 p.
127. Горбачевич, С. К. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Нелинейные эффекты / С. К. Горбачевич. – Минск : БГУ, 2002. – 150 с.
128. Литинский, Г. Б. Межмолекулярные взаимодействия: «физические» или «химические»? / Г. Б. Литинский // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2010. – № 895, вып. 18 (41). – С. 26–30.
129. Бахшиев, Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Н. Г. Бахшиев. – Л. : Наука, 1972. – 263 с.
130. Каштан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каштан. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы. – 1982. – 312 с.
131. Чулановский, В. М. Молекулярная спектроскопия / В. М. Чулановский. – Л. : ИЛЛ, 1960. – С. 3–12.
132. Непорент, Б. С. О роли универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий во влиянии растворителя на электронные спектры молекул / Б. С.

- Непорент, Н. Г. Бахшиев // Оптика и спектроскопия. – 1960. – Т. 8, вып. 6. – С. 777–786.
133. Непорент, Б. С. К вопросу о соответствии между поглощением и испусканием и о происхождении широких полос в спектрах сложных молекул / Б. С. Непорент // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1951. – Т. 21. – С. 172–188.
 134. Каплан, И. Г. Межмолекулярные взаимодействия / И. Г. Каплан, О. Б. Родимова // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 126, № 3 – С. 405–449.
 135. Казаченко, Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей / Л. П. Казаченко. – Минск : Изд-во БГУ, 1978. – 176 с.
 136. Комаров, В. П. О зависимости относительного положения электронно-возбужденных состояний и люминесцентных свойств молекулярных систем от полярности растворителя / В. П. Комаров, В. Г. Плотников, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК. – 2010. – Т. 431, № 5. – С. 634–638.
 137. Липтей, В. Современная квантовая химия / В. Липтей. – М. : Мир, 1968. – Т. 2. – С. 179–206.
 138. Матага, Н. Молекулярные взаимодействия / Н. Матага. – М. : Мир, 1984. – С. 503–567.
 139. Каплан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 312 с.
 140. Соколов, Н. Д. Водородная связь / Н. Д. Соколов. – М. : Наука, 1964. – 340 с.
 141. Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy / J. R. Lakowicz. – 2nd ed. – New York : Kluwer Academic, 1999. – 698 p.
 142. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / под ред. Б. Пюльмана. – М. : Мир, 1981. – 592 с.
 143. Ведерников, А. Н. Кислотность и основность органических соединений в растворах и газовой фазе / А. Н. Ведерников // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 8. – С. 47–53.
 144. Райхард, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М. : Мир, 1991. – 760 с.
 145. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1978. – 580 с.
 146. Молодцова, Е. Д. Критерии выбора растворителей для полимеров / Е. Д. Молодцова // Пластические массы. – 1991. – № 8. – С. 47–51.

147. Kosower, E. M. Stable free radical. VI. Reaction between 1-ethyl-4-carbomethoxy-pyridinyl radical and 4-nitrobenzyl halides / E. M. Kosower, M. Mohammad // *Journal of the American Chemical Society*. – 1971. – V. 93, № 11. – P. 2713–2719.
148. Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов : учебно-методическое пособие / Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 64 с.
149. Migron, Y. Polarity and Hydrogen-bonding ability of some binary aqueous-organic mixtures [Текст] / Y. Migron, Y. Marcus // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – V. 87, № 9. – P. 1339–1343.
150. Kamlet, M. J Linear solvation energy relationships. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation // M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H Abraham, R. W. Taft // *Journal of Organic Chemistry*. – 1983. – V. 48, № 17. – P. 2877–2887.
151. Reta, M. Solvatochromic parameters for nonaqueous binary mixtures between n-hexane and 2-propanol, tetrahydrofuran and ethyl acetate / M. Reta, R. Cattana, J. J. Silber // *Journal of Solution Chemistry*. – 2001. – Vol. 30, № 3. – P. 237–252.
152. Салем, Л. Электроны в химических реакциях / Л. Салем. — М. : Мир, 1985. – 288 с.
153. Onsager, L. Electric moments of molecules in liquids / L. Onsager // *Journal of the American Chemical Society*. – 1936. – V. 58. – P. 1486–1493.
154. Bottcher, C. Theory of electric polarization / C. Bottcher // 2nd Revised edition Elsevier Science, 1973. – 378 p.
155. Фрелих, Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих. – М. : Издательство иностранной литературы, 1960. – 249 с.
156. Щербаченко, Л. А. Физика диэлектриков : курс лекций / Л. А. Щербаченко. – Иркутск : ИГУ, 2005. – 44 с.
157. Бахшиев, Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию / Н. Г. Бахшиев. – Л. : ЛГУ, 1987. – 216 с.
158. Липтей, В. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания / В. Липтей // *Современная квантовая химия*. – М. : Мир, 1968. – С. 179–206.
159. Сольватохромия. Проблемы и методы / под ред. Н. Г. Бахшиева. – Л. : ЛГУ, 1989. – 320 с.

160. Mataga, N. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipole moments of excited molecules / N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi / *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1956. – V. 29. – P. 465–471.
161. Lippert, E. Spectroskopische bestimmung des dipolomomentes aromatischer verbindungen im erstenangeregten singluettzustand / E. Lippert / *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – V. 61. – P. 962–969.
162. Retting, W. Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine / W. Retting, B. Strehmel, S. Schrader, N. Seifert, eds. – Berlin : Springer Heidelberg, 1998. – 583 p.
163. Френкель, Я. И. Современное состояние теории поляризации диэлектриков / Я. И. Френкель // *Успехи физических наук*. – 1940. – Т. XXIV, вып. 1. – С. 68–121.
164. Симкин, Б. Я. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение / Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет. – М. : Мир, 1989. – 300 с.
165. Химические методы анализа : учебное пособие / Б. Б. Танганов. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2005. – 550 с.
166. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах : учебное пособие / Г. И. Кобзев. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с.
167. Tomasi, J. Molecular interactions in solution: an overview of method based on continuous distribution of the solvent / J. Tomasi, J. Persico // *Chemical Reviews*. – 1994. – V. 94. – P. 2027–2094.
168. Cramer, C. Implicit salvation models: equilibria, structure, spectra, and dynamics / C. Cramer, D. Truhlar // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99. – P. 2161–2200.
169. Артюхов, В. Я. Программы расчета молекулярного электростатического потенциала / В. Я. Артюхов // *Журнал структурной химии*. – 1978. – Т. 19, № 3. – С. 418–422.
170. Кабачник, М. И. Новое в теории кислот и оснований / М. И. Кабачник // *Успехи химии*. – 1976. – Т. 48, № 9. – С. 1523–1547.
171. Морозова, Ю. П. Влияние протонодонорного растворителя и нежесткости структуры молекул продана и лаурдана на их спектрально-люминесцентные свойства / Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, Т. Ю. Балакина (Титова), В. Я. Артюхов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2009. – Т. 76, № 3. – С. 334–341.
172. Balakina (Titova), T. Ju. Photoprocesses in laser dyes with electron-donor and electron-acceptor groups / T. Ju. Balakina (Titova), A. I. Privalova, Ju. Ju. Bizvinnaya, Ju. P.

- Morozova, O.M. Zharkova // The 9-th Russian-Chinese symposium on laser physics and technologies : Proceedings. – Tomsk, 2008. – P. 120–122.
173. Zharkova, O. M. Theoretical and experimental investigation of spectral-luminescent properties of fluorescent probes / O. M. Zharkova, Ju. P. Morozova, T. Ju. Titova, E. M. Filippova, V. Ja. Artjukhov // XVII International Symposium HighRus-2012 : Proceedings [Electronic source]. – Electr. data – Tomsk : Publishing House of IAO SB RAS. – 2012. – Режим доступа: http://symp.iao.ru/files/symp/hrms/17/E06_Zharkova.pdf (Дата обращения: 03.10.14)
 174. Титова, Т. Ю. Квантово-химическое исследование спектроскопических свойств флуоресцентного зонда / Т. Ю. Титова, Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 25–32.
 175. Balakina (Titova), T. Ju. Quantum-chemical and an experimental research of fluorescent probes / T. Ju. Balakina (Titova), Ju. P. Morozova, O. M. Zharkova // X International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers : Abstracts. – Tomsk, 2011. – P. 129.
 176. Балакина (Титова), Т. Ю. Интерпретация спектра поглощения лазерного красителя продана (6-пропионил 2-диметилнафталин) – в близкой ультрафиолетовой области / Т. Ю. Балакина (Титова), Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Инноватика-2011» : материалы конференции. – Томск, 2011. – С. 158–162.
 177. Балакина (Титова), Т. Ю. Квантово-химическое и экспериментальное исследование флуоресцентных зондов (лаурдан и продан) с учетом структурной нежесткости молекул / Т. Ю. Балакина (Титова), Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // XXIII симпозиум «Современная химическая физика» : сборник тезисов – Туапсе, 2011. – С. 157.
 178. Baumann, W. Dynamics and mechanism of photoinduced electron transfer and related phenomena / W. Baumann, Z. Nagy, A. K. Maiti, H. Reis, S. V. Rodrigues, et al. // eds. by N. Mataga, T. Okada, H. Masuhara. – Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1992. – P. 211–229.
 179. Нурмухаметов, Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. – М. : Химия, 1971. – 216 с.
 180. Балакина (Титова), Т. Ю. Роль диметиламиногруппы в формировании полос поглощения и флуоресцентной способности молекул / Т. Ю. Балакина (Титова), Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова // Всероссийская научная конференция студентов-

- физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17) : материалы конференции. – Екатеринбург, 2011. – С. 299–300.
181. Zharkova, O. M. Use of fluorescent probes to estimate solvent polarity / O. M. Zharkova, Yu. P. Morozova // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 56, № 3. – P. 257–263.
 182. Rosenthal, J. Structurally homologous β - and meso-alkynyl amidinium porphyrins / J. Rosenthal, E. R. Young, D. G. Nocera // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46, № 21. – P. 8668–8675.
 183. Режим доступа: <http://skif.tsu.ru> / (Дата обращения: 20.09.14)
 184. Морозова, Ю. П. Конформационные переходы молекулы лаурдана в спектрах поглощения и флуоресценции / Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, Т. Ю. Балакина (Титова), В. Я. Артюхов, Б. В. Королев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 79–84.
 185. Titova, T. Yu. A combined theoretical and experimental study of an organic molecule – fluorescent probe (laurdan) / T. Yu. Titova, V. Y. Artyukhov // The 3-rd International Symposium «Molecular photonics» : Book of abstracts. – St. Petersburg, 2012. – P. 135.
 186. Титова, Т. Ю. Рассмотрение влияния геометрических структур органической молекулы – лаурдан (9-додеканоил-1-диметиламино нафталин) на фотофизические параметры / Т. Ю. Титова, В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-19) : материалы конференции. – Архангельск, 2013. – С. 269–270.
 187. Титова, Т. Ю. Структурные особенности органической молекулы – флуоресцентного зонда (лаурдан) / Т. Ю. Титова, В. Я. Артюхов, О. М. Жаркова, Ю. П. Морозова // VIII Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2012» с международным участием : сборник материалов. – Томск, 2012. – С. 197–203.
 188. Titova, T. Yu. Spectral-luminescent properties of laurdan molecule / T. Yu. Titova, V. Ya. Artyukhov, O. M. Zharkova, Yu. P. Morozova // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2014. – V. 124. – P. 64–69.
 189. Li, H. Continuum solvation of large molecules described by QM/MM: a semi-iterative implementation of the PCM/EFP interface / H. Li, C. S. Pomelli, J. H. Jensen // Theoretical Chemistry Accounts. – 2003. – V. 109. – P. 71–84.
 190. Титова, Т. Ю. Применение квантово-химического подхода к исследованию устойчивых геометрических структур молекулы лаурдана / Т. Ю. Титова, В. Я.

- Артюхов // XXV Симпозиум «Современная химическая физика» : сборник тезисов. – Туапсе, 2013. – С. 369.
191. Жаркова, О. М. Определение природы эмиссионного состояния флуоресцентного зонда – лаурдана / О. М. Жаркова, Т. Ю. Титова, Ю. П. Морозова, В. Я. Артюхов, Б. В. Королёв // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 75–85.
192. Титова, Т. Ю. Квантово-химический расчет геометрических параметров молекулы лаурдана в газовой и конденсированной фазах / Т. Ю. Титова, В. Я. Артюхов // Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов : материалы конференции. – Казань, 2013. – С. 23–26.
193. Титова, Т. Ю. Роль общих эффектов растворителя и водородной связи в спектрах флуоресценции лаурдана / Т. Ю. Титова // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» : материалы конференции. – Томск, 2014. – С. 230–231.
194. Catalan, J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium / J. Catalan // The Journal of Physical Chemistry B. – 2009. – № 113. – P. 5951–5960.
195. Титова, Т. Ю. Влияние межмолекулярных взаимодействий на спектр флуоресценции лаурдана / Т. Ю. Титова, В. Я. Артюхов, Ю. П. Морозова // X Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инноватика-2014» : материалы конференции. – Томск, 2014. – С. 217–223.
196. Ахадов, В. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов / В. Ю. Ахадов. – М.: Наука, 1977. – 400 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Томского государственного университета
Дунаевский Г.Е.
_____ 2011 г.



АКТ ВНЕДРЕНИЯ МЕТОДИКИ

Исследование спектральных свойств флуоресцентных зондов – продана и лаурдана в большом числе растворителей показало малый сдвиг в спектрах поглощения и большой сдвиг в спектрах флуоресценции (для продана сдвиг считается аномальным). Это значительное смещение полосы флуоресценции может быть использовано для оценки параметра полярности бинарного растворителя (водно-спиртовые смеси, водно-мицеллярные растворы и неионогенные поверхностно- активные вещества). На этой основе разработана методика определения полярности растворителя на основе изучения флуоресцентных свойств молекул продана (6-пропионил 2-диметиламинонафталин) и лаурдана (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин).

Предложенная методика оценки полярности растворителей использована в лабораторном практикуме молекулярной спектроскопии в разделе «сольватация молекул и её спектральное проявление» (с 09.2008 г. - по настоящее время). Методика оценки является необходимой при изучении фотофизических процессов в молекулах - флуоресцентных зондах, лазерных красителях, которые находят широкое применение в медицинских и биофизических исследованиях.

Декан физического факультета Кузнецов В.М.



Зав. кафедрой оптики и спектроскопии Черепанов В.Н.

Магистрант ФФ ТГУ Балакина Т.Ю.

Балакина

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

В Приложение Б приведены графические изображения орбитальной природы и локализации вакантных молекулярных орбиталей (ВМО) и занятых молекулярных орбиталей (ЗМО) в молекулах проп и продан в геометрии основного состояния в плоскости ху.

Примечание – Здесь и далее в графическом изображении орбитальной природы и локализации МО АО π-типа–красная, АО n-типа–зеленая, АО σ-типа–синяя. Размер цветного кружка пропорционален вкладу данной АО в соответствующую МО ($|C_{i\mu}|^2$). Не закрашенный кружок соответствует вкладу с отрицательным знаком.

Рисунок Б.1 – Графическое изображение орбитальной природы и локализация занятых МО (32-35) и вакантных МО (36-41) в молекуле проп

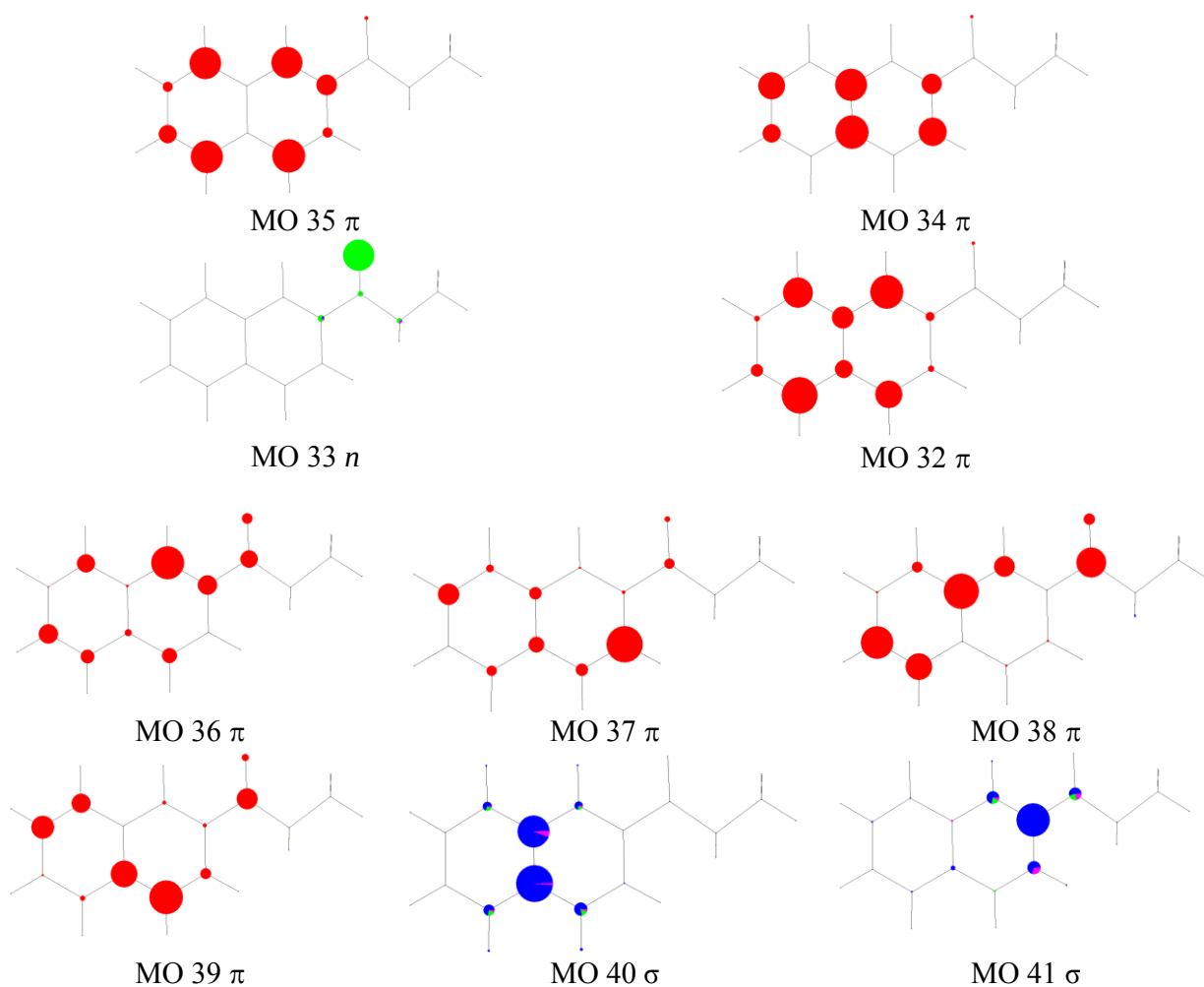
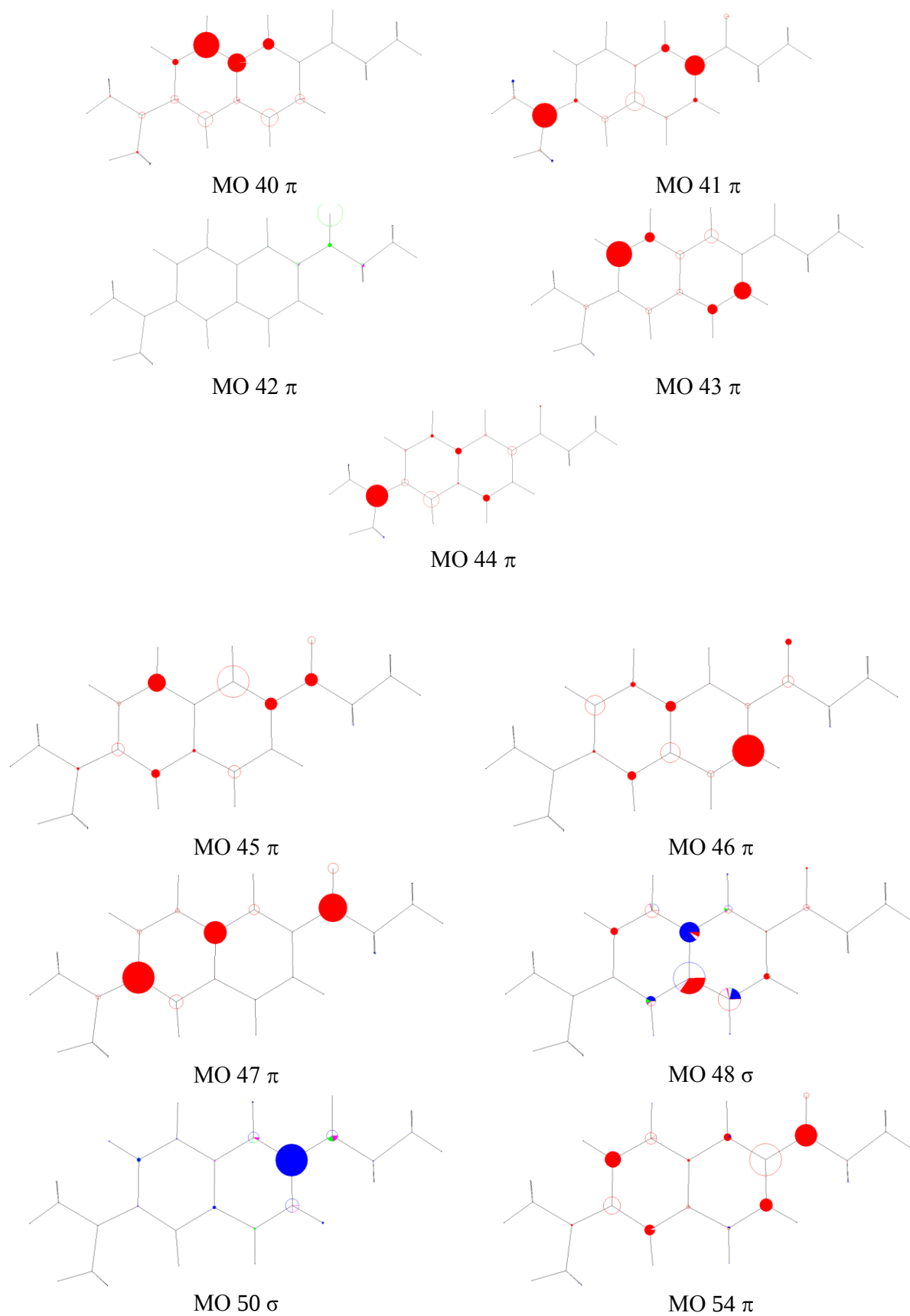


Рисунок Б.2 – Графическое изображение орбитальной природы и локализация занятых МО (40-44) и вакантных МО (45-48, 50, 54) в молекуле продан



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Рассчитанные спектральные характеристики (энергий переходов E , сил осцилляторов f и дипольных моментов μ) квантово-химическими методами ЧПДП и TDDFT для плоской структуры лаурдана и структур с отклонениями С-С связи углеводородной цепочки. Оптимизация геометрии проведена методом DFT/B3LYP.

Таблица В.1 – Спектральные характеристики структур лаурдана в основном состоянии (в газовой фазе и в циклогексане)

Плоская структура $\mu(S_0)=6.3$ D					
$S_1 - S_3$	f	$S_4 - S_6$	f	$S_7 - S_9$	f
28240	0.308	35760	0.303	41430	0.277
30360	0.001	39490	0.001	42140	0.020
30580	0.057	40380	0.199	44340	0.136
Плоская структура (с учетом растворителя - циклогексан) $\mu(S_0) = 7.4$ D					
27150	0.457	34730	0.333	40880	0.175
30040	0.073	39820	0.411	43180	0.024
30960	0.001	40410	0.001	43530	0.220
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.024° $\mu(S_0) = 6.3$ D					
28440	0.346	35550	0.270	41350	0.118
29740	0.000	38740	0.001	42300	0.018
30440	0.060	40370	0.356	44680	0.271
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -79.076° $\mu(S_0) = 6.4$ D					
28230	0.322	35690	0.298	41460	0.279
30490	0.005	39700	0.000	42240	0.017
30580	0.048	40370	0.205	44240	0.133
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -73.856° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28340	0.310	35720	0.297	41450	0.248
30280	0.000	39410	0.000	42320	0.017
30570	0.055	40390	0.228	44410	0.154
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -72.168° $\mu(S_0) = 6.3$ D					
28280	0.313	35740	0.302	41480	0.284
30380	0.001	39560	0.001	42240	0.018
30600	0.054	40370	0.201	44310	0.136
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.089° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28300	0.309	35730	0.300	41480	0.272
30320	0.000	29490	0.000	42330	0.017
30580	0.053	40380	0.208	44340	0.145
Структура с отклонением угла $C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$ на 71.568° $\mu(S_0) = 6.21$ D					
28290	0.310	35740	0.303	41450	0.285
30320	0.000	39520	0.000	42340	0.017
30570	0.054	40410	0.199	44280	0.147
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -70.654° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28300	0.312	35740	0.301	41460	0.280
30370	0.000	39500	0.000	42320	0.023
30580	0.055	40400	0.209	44290	0.149
Структура с отклонением угла $C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$ на 68.623° $\mu(S_0) = 6.3$ D					
28260	0.312	35740	0.302	41470	0.277
30350	0.000	39520	0.000	42220	0.019
30580	0.055	40390	0.202	44340	0.146
Структура с отклонением угла $C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ на -65.950° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28300	0.309	35740	0.302	41490	0.282
30360	0.000	39540	0.000	42340	0.017
30600	0.052	40370	0.201	44310	0.143
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.296° $\mu(S_0) = 6.2$ D					
28320	0.244	35740	0.302	41490	0.280
30360	0.001	39550	0.000	42370	0.017
30610	0.052	40380	0.205	44330	0.146

Таблица В.2 – Расчет спектральных характеристик лаурдана в возбужденном состоянии для структур молекулы с глобальным и локальными энергетическими минимумами, выполненные в газовой фазе и в циклогексане (в рамках модели IEFPCM)

S_1	f	S_2	f	S_3	f
Плоская геометрическая структура					
25900	0.242	29350	0.000	29530	0.036
Плоская геометрическая структура (с учетом растворителя - циклогексан)					
24880	0.357	28860	0.060	30030	0.000
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°					
26350	0.269	28860	0.000	29440	0.057
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883° (циклогексан)					
25240	0.409	28870	0.084	29640	0.005
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -74.229°					
25850	0.259	29350	0.002	29510	0.031
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -75.348°					
25900	0.239	29290	0.000	29500	0.036
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -70.531°					
25880	0.246	29360	0.000	29530	0.035
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.396°					
25890	0.240	29320	0.000	29490	0.035
Структура с отклонением угла $C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$ на 71.601°					
25970	0.245	29410	0.001	29520	0.040
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -68.318°					
25890	0.242	29360	0.000	29530	0.035
Структура с отклонением угла $C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$ на 67.679°					
25900	0.244	29340	0.000	29530	0.035
Структура с отклонением угла $C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ на -66.009°					
25870	0.241	29360	0.000	29510	0.036
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°					
25780	0.244	29140	0.000	29350	0.032
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300° (циклогексан)					
24780	0.361	28860	0.054	29810	0.000

Таблица В.3 – Спектральные характеристики структур молекулы лаурдан в циклогексане

Геометрия основного состояния				Геометрия флуоресцентного состояния		
	E , eV	E , см ⁻¹	f	E , eV	E , см ⁻¹	f
Плоская геометрическая структура (с учетом растворителя - циклогексан)						
	$\mu=7.5$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.360	27100	0.468	3.087	24900	0.399
S_2	3.721	30010	0.071	3.611	29120	0.049
S_3	3.820	30810	0.000	3.674	29630	0.000
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°						
	$\mu=7.6$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.373	27200	0.535	3.112	25100	0.457
S_2	3.703	29860	0.064	3.589	28950	0.010
S_3	3.741	30170	0.003	3.600	29030	0.048
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -74.229°						
	$\mu=7.5$ D			$\mu=15.3$ D		
S_1	3.362	27110	0.483	3.080	24840	0.411
S_2	3.725	30040	0.062	3.609	29110	0.046
S_3	3.817	30780	0.001	3.671	29610	0.001
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -75.348°						
	$\mu=7.39$ D			$\mu=14.9$ D		
S_1	3.370	27180	0.473	3.084	24870	0.394
S_2	3.721	30010	0.070	3.608	29100	0.052
S_3	3.807	30700	0.000	3.667	29570	0.000
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -70.531°						
	$\mu=7.49$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.363	27120	0.471	3.084	24870	0.401
S_2	3.724	30030	0.069	3.611	29120	0.050
S_3	3.821	30820	0.000	3.676	29650	0.000
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.396°						
	$\mu=7.407$ D			$\mu=15.0$ D		
S_1	3.366	27150	0.469	3.084	24870	0.395
S_2	3.722	30020	0.069	3.608	29100	0.052
S_3	3.812	30740	0.000	3.670	29600	0.000
Структура с отклонением угла $C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$ на 71.601°						
	$\mu=7.41$ D			$\mu=15.0$ D		
S_1	3.367	27150	0.469	3.086	24890	0.400
S_2	3.726	30050	0.067	3.610	29110	0.050
S_3	3.817	30780	0.000	3.673	29620	0.000
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -68.318°						
	$\mu=7.395$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.367	27150	0.468	3.084	24870	0.397
S_2	3.723	30030	0.068	3.609	29110	0.051
S_3	3.817	30780	0.000	3.673	29620	0.000
Структура с отклонением угла $C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$ на 67.679°						
	$\mu=7.5$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.357	27070	0.470	3.086	24890	0.399
S_2	3.720	30000	0.070	3.610	29110	0.049
S_3	3.817	30780	0.000	3.372	29610	0.000
Структура с отклонением угла $C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ на -65.300°						
	$\mu=7.42$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.365	27140	0.467	3.085	24880	0.395
S_2	3.724	30030	0.068	3.609	29110	0.051
S_3	3.818	30790	0.000	3.675	29640	0.000
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°						
	$\mu=7.38$ D			$\mu=15.1$ D		
S_1	3.368	27160	0.470	3.086	24890	0.401
S_2	3.725	30040	0.068	3.611	29120	0.050
S_3	3.821	30820	0.001	3.675	29640	0.000

Таблица В.4 – Результаты расчета положений энергетических уровней, природы состояний, констант скоростей фотопроцессов и квантовых выходов флуоресценции лаурдана в возбужденном состоянии для внеплоскостных структур молекулы, выполненные в рамках метода ЧПДП

E	тип	k_r	$\Sigma k_{\text{вк}}$	$\Sigma k_{\text{СТ}}$	ϕ
Структура с отклонением угла $C_9-C_{12}-C_{13}-C_{15}$ на -119.883°					
26380	$\pi\pi^*$	$3.5 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^5$	$9.6 \cdot 10^8$	0.035
Структура с отклонением угла $C_{12}-C_{13}-C_{15}-C_{16}$ на -74.229°					
26260	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^9$	0.033
Структура с отклонением угла $C_{13}-C_{15}-C_{16}-C_{17}$ на -75.348°					
26310	$\pi\pi^*$	$3.7 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^8$	0.037
Структура с отклонением угла $C_{15}-C_{16}-C_{17}-C_{18}$ на -70.531°					
26260	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^9$	0.034
Структура с отклонением угла $C_{16}-C_{17}-C_{18}-C_{19}$ на -74.396°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.7 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^8$	0.037
Структура с отклонением угла $C_{17}-C_{18}-C_{19}-C_{20}$ на 71.601°					
26290	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$8.4 \cdot 10^8$	0.041
Структура с отклонением угла $C_{18}-C_{19}-C_{20}-C_{21}$ на -68.318°					
26280	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$8.7 \cdot 10^8$	0.039
Структура с отклонением угла $C_{19}-C_{20}-C_{21}-C_{22}$ на 67.679°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.7 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^9$	0.035
Структура с отклонением угла $C_{20}-C_{21}-C_{22}-C_{23}$ на -66.009°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.7 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^9$	0.035
Структура с отклонением угла $C_{21}-C_{22}-C_{23}-C_{24}$ на -65.300°					
26300	$\pi\pi^*$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$9.1 \cdot 10^8$	0.038

Примечание: здесь k_r - константа скорости радиационного излучения, $k_{\text{вк}}$ - константа скорости внутренней конверсии, $k_{\text{СТ}}$ - константа скорости интеркомбинационной конверсии, ϕ - квантовый выход флуоресценции