

Теория и расчеты эффектов сольватации в бинарных смесях растворителей

М.В. Базилевский, А.В. Одинок

Характерным признаком эффектов сольватации в бинарных смесях полярного и неполярного растворителей является неоднородность состава среды. Она проявляется как накопление полярной компоненты растворителя в ближайшем окружении растворенных полярных или заряженных молекулярных систем. Для последовательного описания сопутствующих эффектов в рамках континуальной теории диэлектрической среды необходим явный учет ее неоднородности через пространственную зависимость диэлектрической проницаемости. Такая модель была разработана в нашей группе за последние несколько лет. Она обсуждена в первой части данного обзора вместе с приложением к простейшим объектам – сферическим ионам и ионным парам, образованным такими ионами. Далее эта методика распространена на растворенные объекты произвольной формы и применена к расчету потенциалов эффективного взаимодействия ионных пар в бинарных смесях бензол/DMSO. Дана интерпретация кинетических зависимостей от состава бинарной смеси, наблюдаемых при дезактивации возбужденных синглетных состояний цианиновых красителей.

1. Введение

Когда заряженные или полярные молекулярные системы (они называются далее «сольватами») растворены в смеси полярного и неполярного растворителей, то полярная компонента накапливается вблизи и вокруг них. Этот эффект, названный избирательной сольватацией, подробно исследован экспериментально; его изучение позволяет получить важную информацию о механизмах молекулярной сольватации и о микроскопической структуре сольватных оболочек. В литературе описаны его расчеты методами численного моделирования; подробную библиографию можно найти в наших статьях [1,2]. Единственно известная качественная теория [3,4,5] неудовлетворительна, это обсуждается ниже (см. Раздел 4).

В нашей работе избирательная сольватация исследована численно (методами молекулярной динамики (МД) и квантовой химии) и теоретически (в рамках новой континуальной модели). Для смесей бензол/диметилсульфоксид (DMSO) выполнены МД расчеты простейших сольватов: модельных сферических ионов и образованных ими ионных пар. Вычислены парные функции распределения, профили концентрации компонент смеси как функции расстояния r от центра сольвата до данной точки пространства, свободные энергии сольватации, а также характеристические зависимости от времени для релаксации сольватных оболочек, наблюдаемой после мгновенного изменения зарядового распределения сольвата (в результате ионизации или электронного возбуждения). Все эти характеристики зависят от состава смеси, и их интерпретация представляет интерес как современная область теории сольватации. Разработана новая теоретическая схема,

основанная на континуальной модели растворителя с диэлектрической проницаемостью, зависящей от расстояния и состава смеси. Для данного расстояния r найдено условие локального термодинамического равновесия в виде трансцендентного уравнения, которое устанавливает связь между профилями диэлектрической проницаемости и концентраций и средним составом смеси. Удалось удовлетворительно описать усредненные величины, такие как свободная энергия сольватации. Сравнение с МД расчетом позволило установить область применимости континуального приближения и указать путь его усовершенствования. Разработанная схема наиболее перспективна в применении к органическим сольватам большого размера с размазанным зарядовым распределением. Они создают в растворителе электрические поля, более слабые, чем поля простых одноатомных ионов, что позволяет использовать линейные электростатические уравнения. В заключительной части данного обзора эта методика применяется к описанию электролитических равновесий для ионных пар, образованных сложным органическим красителем в бинарной среде толуол/DMSO.

2. Континуальная модель неоднородной полярной смеси растворителей.

Растворенная молекулярная система (сольват) моделируется в виде распределения точечных зарядов q_i , которые обычно размещаются на ее атомах, имеющих координаты r_i . В отсутствие растворителя они создают в точке r электростатический потенциал

$$\psi_0(r) = \sum_i \frac{q_i}{|r - r_i|} \quad (1)$$

Система зарядов в (1) окружена полостью, которая моделирует форму и объем молекулы сольвата. Она называется полостью исключенного объема. В ней диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 1$. За пределами полости находится сплошная поляризуемая среда, моделирующая растворитель; для нее $\varepsilon > 1$. Обычно полость моделируется в виде комбинации перекрывающихся атомных сфер с радиусами a_i . Размер полости определяется областью их перекрывания. Внешняя граница проходит по границе этой области [6,7].

Под влиянием поля (1) в бинарной смеси полярного и неполярного растворителей возникает неоднородность ее состава. Диэлектрические свойства компонент смеси различны, т.е. различны их диэлектрические проницаемости. Соответственно, возникает неоднородность диэлектрических свойств среды. Как состав среды, так и ее совокупная диэлектрическая проницаемость ε становятся функциями пространственной точки (вектора) r .

Рассмотрим как образец смесь бензола и диметилсульфоксида (DMSO), взятых в качестве ее неполярной и полярной компонент [1,2]. Их локальные концентрации обозначим как c_1 (бензол) и c_2 (DMSO); $c = c_1 + c_2$ обозначает полную локальную концентрацию. Поскольку смесь неоднородна, величины c_1 и c_2 зависят от положения точки их наблюдения r . Средние величины $\langle c_1 \rangle$, $\langle c_2 \rangle$ и $\langle c \rangle = \langle c_1 \rangle + \langle c_2 \rangle$ вводятся как исходные данные. Соответственно, величины $n_1 = c_1 \cdot \Delta v$; $n_2 = c_2 \cdot \Delta v$

и $n = c \cdot \nu$, где $\Delta \nu$ - малый элемент локального объема, обозначают количества частиц в этом объеме. Континуальное описание возникает при $\Delta \nu \rightarrow 0$. Введем также безразмерные концентрации

$$\begin{aligned} y &= c_2 / c; \quad 1 - y = c_1 / c \\ z &= c / \langle c \rangle \\ x &= \langle c_2 \rangle / \langle c \rangle; \quad 1 - x = \langle c_1 \rangle / \langle c \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Задаваемая в качестве исходной величина x определяет средний состав смеси.

Локальная (зависящая от положения r) диэлектрическая проницаемость задается в виде

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_\infty + 4\chi \frac{c_2}{c} = 1 + 4\pi\chi_\infty + 4\pi\chi \frac{n_2}{n} \quad (3)$$

Величины χ_∞ и χ обозначают поляризуемости: безинерционную (т.е. связанную с электронами среды и «быструю») и инерционную (т.е. связанную с подвижностью молекулярных частиц и «медленную»), соответственно. Безинерционная поляризуемость не зависит от локального состава смеси. В рассматриваемом примере $\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_\infty = 2.2$ - одинаковая величина для бензола, DMSO и для всей смеси (эксперимент дает 2.25 и 2.19 для бензола и для DMSO). Для чистого DMSO полная статическая диэлектрическая проницаемость составляет $\varepsilon(\text{DMSO}) = 46.5$, что дает $\chi = 3.53$ в формуле (3).

В уравнении (3) еще не выявлена зависимость поляризуемостей χ_∞ и χ от локальной плотности, которая обозначена через z в (2). Это уточняется сменой обозначений: $\chi_\infty \rightarrow \chi_\infty z$ и $\chi \rightarrow \chi z \varphi(z)$, где фактор $\varphi(z)$ учитывает нелинейность (мы принимали $\varphi(z) = \exp[z - 1/z_0]$, где z_0 - это эмпирический параметр). В результате получаем локальную и зависящую явно от плотности z величину

$$\varepsilon(r) = 1 + 4\pi\chi_\infty z + 4\pi\chi [y z \varphi(z)]. \quad (4)$$

Явная зависимость от r определена через функцию $z(r)$ (она приведена в Ур. (8), Раздел 3). Формула (4) обеспечивает возможность тонкой настройки электростатических эффектов в зависимости от локального состава смеси y и ее локальной плотности. С ее помощью величина полного электростатического вклада в свободную энергию сольватации для сферического иона выражается в виде:

$$G_{el} = -\frac{1}{2} \int_a^\infty R^2 dR \left[1 - \frac{1}{\varepsilon(R)} \right] \cdot \left(\frac{Q}{R^2} \right)^2, \quad (5)$$

где Q - заряд иона. Здесь использованы сферические координаты: $r = (R, \theta, \varphi)$. В терминологии континуальной теории: ион помещен в полость исключенного объема с радиусом a .

3. Условие локального равновесия.

Эти условия формулируются на основе локальной свободной энергии сольватации $G(r)$, связанной с локальным объемом $\Delta \nu(r)$ и зависящей от количества частиц в этом объеме: например, величин n_2 (DMSO) и n (полное число частиц). В общем случае

$$G(n_2, n) = G_{el}(n_2, n) + G_{rest}(n_2, n) \quad (6)$$

Электростатическая часть (первый член) вычисляется с использованием электростатической свободной энергии. Её выражение для сферического иона дается в (5), а для общего случая несимметричной молекулярной системы приведено в Разделе 4. Второе слагаемое ΔG_{rest} включает неэлектростатические взаимодействия (ван-дер-Ваальсовы, вклад энтропии смещения и др.). Методами МД можно проверить, что их вклад в вариацию суммы (6) пренебрежимо мал. Это дает условия равновесия

$$\frac{\partial(G_{el})}{\partial n_2} = 0; \quad \frac{\partial(G_{rest})}{\partial n} + \frac{\partial(G_{el})}{\partial n} = 0 \quad (7)$$

Значения функций $n(r)$ и $n_2(r)$ определяются решением системы уравнений (7).

Влияние $n(r)$ мы выражаем эмпирически через плотность $z(r)$, причем r есть функция радиуса R , определенного ниже:

$$z(R) = 1 + \exp[-2\alpha(R - a)] - 2\exp[-\alpha(R - a)] \quad (R > a) \\ \text{(вне полости исключенного объема)} \\ z(R) = 0 \quad (R < a) \\ \text{(внутри полости исключенного объема)} \quad (8)$$

Здесь R – расстояние до ближайшего атома сольвата и a радиус этого атома. Величина α - параметр растворителя; параметр a зависит от типа данного атома. Такое построение разделяет все внешнее пространство на сектора, связанные с той или иной атомной сферой сольвата. Остающееся в (7) единственное уравнение определяет величину $y(r)$ (локальную долю DMSO) и имеет вид

$$\ln \frac{y}{1-y} = \ln \frac{y_\infty}{1-y_\infty} + \frac{F(r)}{k_B T \langle C \rangle} \varphi(z), \\ F(r) = \frac{\chi}{2|\varepsilon(r)|^2} (\nabla \psi_0(r))^2 \quad (9)$$

где y_∞ - доля полярной компоненты на большом удалении от полости сольвата (приблизительно она совпадает с величиной состава смеси x в (2)), $\langle c \rangle$ - средняя концентрация, определенная в (2) и $\nabla \psi_0$ - градиент потенциала (1), который создают заряды сольвата при отсутствии растворителя.

Диэлектрическая функция $\varepsilon(r)$ (4) зависит от плотности z , которая, в свою очередь, определена в виде (8). Основное уравнение (9) выражает результат конкуренции двух эффектов: электростатическое взаимодействие стремится увеличить содержание полярной компоненты вблизи сольвата, тогда как энтропийный фактор, напротив, стремится выравнять ее концентрацию. Оно получено исходя из полного выражения для электростатической энергии, которое приведено в Разделе 4.

4. Континуальная электростатическая модель сольватации в полярной среде.

Континуальная электростатическая теория сольватации рассматривает сольват как набор точечных зарядов q_i (см. формулу (1)). Система зарядов

помещается в полость исключенного объема. Внутри полости электростатическая проницаемость $\varepsilon = 1$ (вакуум). Вне полости находится непрерывная полярная среда, которая обычно характеризуется статической величиной $\varepsilon = \varepsilon_0$. Заряды сольвата поляризуют среду. В результате, к вакуумному потенциалу ψ_0 (1) добавляется поле поляризации. Результирующий потенциал $\psi(r)$ находят как решение трехмерного уравнения Пуассона

$$\nabla[\varepsilon(r)\nabla\psi] = -4\pi\rho(r) \quad (10)$$

Здесь ∇ - оператор градиента. Взаимодействие поля отклика ($\psi - \psi_0$) с зарядами субстрата создает электростатический вклад G_{el} в свободную энергию сольватации (см. (6)). Если заряды q_i достаточно велики, а растворитель полярный ($\varepsilon \gg 1$), то G_{el} составляет основной по величине вклад в полную энергию сольватации.

В общеизвестных классических теориях Борна и Онзагера рассматривались простейшие системы: точечный заряд или точечный диполь в центре сферической полости. Для них уравнение Пуассона дает элементарные аналитические решения. В настоящее время доступны компьютерные программы для его решения в случае произвольных зарядовых распределений при произвольной форме полости. Наиболее известна модель РСМ (polarizable continuum model) [6,7,8], в которой $\varepsilon = \varepsilon_0$, т.е. постоянная величина вне полости (как и в ранних классических теориях). Последнее условие серьезно ограничивает РСМ.

Рассматриваемые нами бинарные смеси в присутствии зарядовой системы сольвата принципиально неоднородны (т.е. $\varepsilon = \varepsilon(r)$, см. уравнения (4) и (8)). Стандартная теория к ним неприменима. Попытка построить континуальную теорию избирательной сольватации [3,4,5], основываясь на стандартной модели Онзагера, была неудачна и приводила к противоречиям.

В предыдущих публикациях [9,10] разработана новая континуальная теория сольватации, в которой уравнение (10) решается точно при переменной $\varepsilon(r)$. Модель называется SBCM (smooth boundary continuum model). Точное решение доступно при условии, что функция $\varepsilon(r)$ непрерывна во всем пространстве, включая границу полости исключенного объема, на которой эта функция круто, но непрерывно изменяется от значения 1 до больших значений, достигающих $\varepsilon = \varepsilon_0$ при большом удалении от границы (см. выражения (4) и (8)). В стандартных моделях, включая РСМ, $\varepsilon(r)$ меняется на границе скачком (от 1 до ε_0), и, как следствие разрывности, уравнение (10) приходится решать полностью, т.е. как уравнение в частных производных. Модель SBCM позволяет получить точные решения для электрических полей и соответствующих им энергий в виде пространственных интегралов от известных функций без прямого решения задачи (10). Таким образом, SBCM, в отличие от существующих моделей, позволяет исследовать неоднородные среды, используя при этом более простые вычислительные средства, что проявляется как важное преимущество при расчетах сольватации больших и очень больших молекулярных систем. Энергия сольватации в этом методе выражается в виде трехмерного интеграла

$$G_{el} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(r)}\right) (\nabla \psi_0(r))^2 \quad (11)$$

В случае сферической симметрии отсюда вытекает формула (5). Уравнение (9) также получено на основе этого выражения.

Кроме приложений в рассмотренных ниже проблемах избирательной сольватации, модель SBCM оказалась полезной для других приложений, например, для описания электростатических взаимодействий между молекулярными системами, погруженными в сферическую наночастицу или на ее границе [11]. В настоящее время разработана систематическая параметризация SBCM для широкого набора химических субстратов (с атомами H, C, N, O, F, Cl, Br) в воде [12]. Открываются возможности для расчетов сольватации в неводных средах, а также для описания взаимодействий малых заряженных фрагментов в составе биологически важных многоатомных объектов.

5. Потенциал средней силы (ПСС) для ионной пары, растворенной в бинарной смеси.

ПСС для ионной пары A^+B^- определяется как разность свободных энергий:

$$W(D) = G(D) - G(D \rightarrow \infty) \quad (12)$$

где D — межйонное расстояние, а G — полная свободная энергия системы (ионы + растворитель). Он состоит из вакуумной (W_{vac}) и сольватационной (W_{solv}) компонент:

$$W(D) = W_{vac} + W_{solv} \quad (13)$$

Будем рассматривать ионы как сферические неперекрывающиеся частицы с зарядом $\pm Q$. Тогда вакуумная часть ПСС имеет вид:

$$W_{vac}(D) = -\frac{Q^2}{D} + W_{LJ}(D) \quad (14)$$

где W_{LJ} представляет собой стандартный потенциал Леннарда-Джонса.

При больших D взаимодействие ионов описывается экранированным кулоновским потенциалом:

$$W(D) = -\frac{1}{\bar{\varepsilon}D}, \quad W_{solv}(D) = \left(1 - \frac{1}{\bar{\varepsilon}}\right) \frac{1}{D}, \quad D \rightarrow \infty \quad (15)$$

Здесь $\bar{\varepsilon}$ — средняя диэлектрическая проницаемость смеси данного состава. Это асимптотическое значение, наблюдаемое вдали от полости сольвата. ПСС рассчитывается с помощью молекулярных или континуальных методов до некоторого предельного межйонного расстояния D_{max} , в котором значение свободной энергии сшивается с формулой (15).

На Рис. (1) приведены результаты МД расчета по формулам (13) – (15) для модельных ионных пар (Cl^-Cl^+) и (J^-J^+) в бензоле и в DMSO [13]. LJ параметры партнеров в каждой паре были одинаковы. Мы считали катионы виртуальными

модельными частицами с теми же LJ параметрами, что и у анионов. В расчёте явно учтена электронная поляризуемость растворителя по методике, разработанной ранее [14]. Два типа кривых на Рис. 1 соответствуют различным параметризациям этой модели.

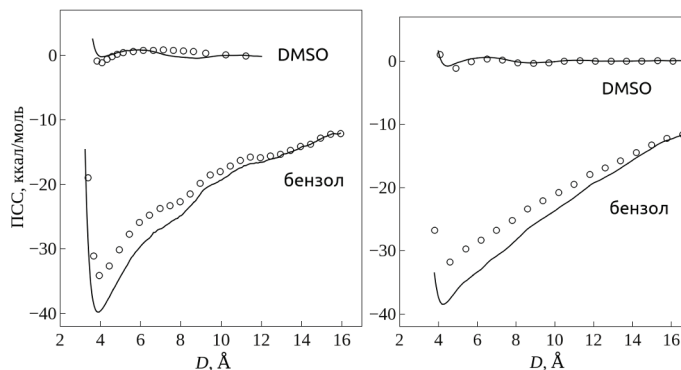


Рис. 1. Полный ПСС в бензоле и DMSO для ионных пар SiCl^+ (а) и JI^+ (б). Два типа кривых (сплошные линии и маркеры) соответствуют двум параметризациям МД модели [14].

Абсолютная глубина минимума в бензоле составляет 30 – 40 ккал/моль (в зависимости от деталей МД расчета). Это гораздо больше, чем в DMSO, как и для других полярных сред (для которых известны МД расчеты ПСС).

Электростатический вклад в сольватационный ПСС W_{solv} можно независимо вычислить по континуальной теории. Как и в разделе 3, будем считать, что LJ взаимодействия не дают вклада в энергию сольватации. Тогда континуальная часть расчета может быть отождествлена с результатами чисто электростатического вычисления (11). При этом необходимо подобрать параметры α и a для функции Морзе в формуле (8) (мы считали $a_i = \zeta R_i$, где R_i – ван-дер-Ваальсов радиус для атома типа “ i ”, а ζ – единственный подгоночный параметр, зависящий от растворителя). Параметры α и ζ были откалиброваны сравнением с МД расчетом для чистых растворителей. Разумно использовать те из них, что получены для DMSO, так как сольватная оболочка в смесях вокруг ионов состоит практически полностью из DMSO, что и определяет параметризацию. При таком выборе без дальнейшей подгонки результат вычисления ПСС в бинарных смесях различного состава с помощью континуальной теории удовлетворительно согласуется с данными молекулярной динамики [15] (Рис. 2).

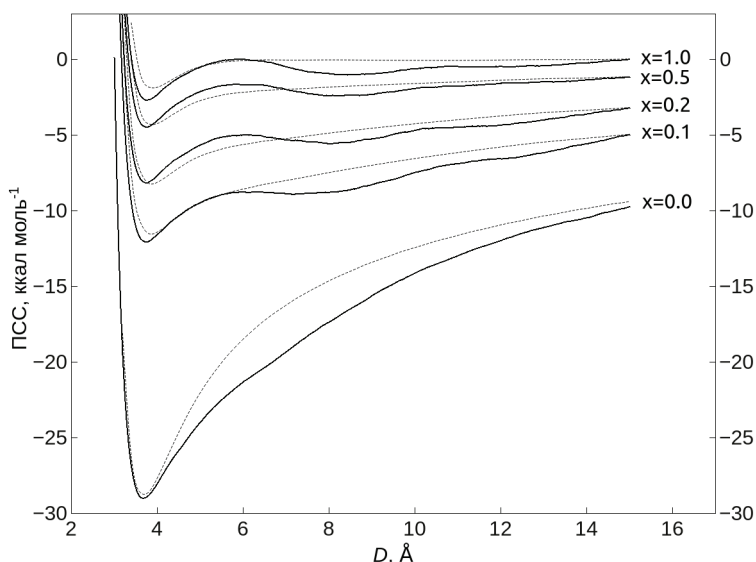
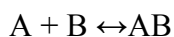


Рис. 2. ПСС для пары Cl^-Cl^+ в бинарных смесях бензол/DMSO при различном составе смеси x . Сопоставление молекулярного (толстая линия) и континуального (тонкая пунктирная линия) расчётов.

6. Схема расчета ассоциации ионных пар в растворе.

Электролитическое равновесие ионной пары в растворе описывается схемой



Знаки зарядов опущены. Константа ассоциации определена через концентрации реагентов:

$$K_a = \frac{[\text{AB}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} \quad (16)$$

Здесь введено обозначение $c = [\text{A}] + [\text{AB}] = [\text{B}] + [\text{AB}]$ (полная концентрация пар, как ассоциированных, так и диссоциированных). Степень ассоциации равна

$$\alpha = \frac{1}{2K_a c} \left[\sqrt{1 + 4K_a c} - 1 \right] \quad (17)$$

В теории Бьеррума-Фуосса-Крауса [16,17,18] (BFK), константа K_a рассчитывается через одномерную функцию распределения

$$P(D) = 4\pi D^2 \exp\left[-\frac{W(D)}{k_B T}\right] \quad (18)$$

где $W(D)$ – эффективный протенциал средней силы. Это распределение выводится

из трехмерного Больцмановского распределения $\exp\left(-\frac{G(r)}{k_B T}\right)$, где вектор r задан в

сферических координатах (R, θ, φ) . Оно получается при усреднении по углам θ, φ в изотропном случае при $R = D$. Функция (18) схематически изображена на Рис. 3.

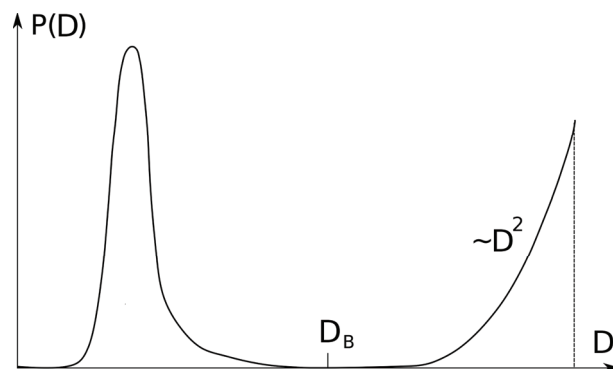


Рис. 3. Типичный график функции распределения противоиона по расстоянию до красителя

Первый пик расположен в области кулоновской потенциальной ямы ПСС $W(D)$ (см. Рисунок 2). Он соответствует распределению ассоциированных ионных пар. Второй пик возникает из-за квадратичной асимптотики и соответствует распределению диссоциированных ионных пар. Точка D_B (радиус Бьеррума) разделяет эти пики, ее точное расположение практически не имеет значения в дальнейших вычислениях. Согласно теории ВФК константа ассоциации равна площади первого пика:

$$K_a = \int_0^{D_B} P(D) dD \quad (19)$$

Этот результат выводится в пределе бесконечного разведения ($c \rightarrow 0$). Однако, поскольку константа равновесия в идеальном растворе не зависит от концентрации, формулы (17) – (19) можно распространить также на малые (спектроскопические) концентрации ионов, когда раствор достаточно считать идеальным.

7. Электролитическое равновесие для тиакарбацианинового красителя.

При изменении полярности растворителя константа и степень ассоциации ионных пар изменяются на много порядков. Этот эффект можно систематически исследовать, варьируя состав бинарной смеси растворителей. Мы использовали теорию ВФК для расчета ионных равновесий на практически интересном примере. В качестве объекта исследования был выбран раствор соли тиакарбацианина (Cu^+) с противоионом X^- в смеси толуол/DMSO. Строение этой ионной пары показано на Рис. 4.

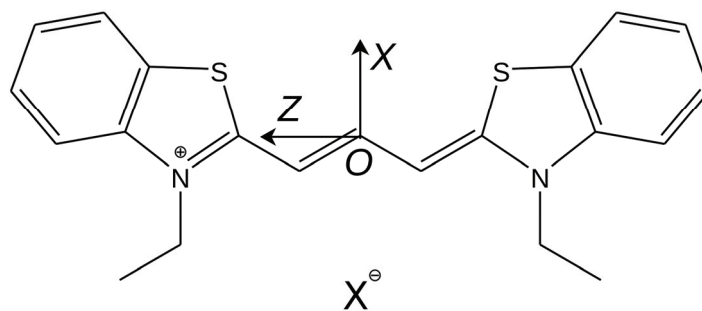


Рис. 4. Структура красителя Cu^+ с противоионом X^- ($\text{X}=\text{Cl},\text{I}$). Структура органического катиона имеет плоскость симметрии, которая проходит через центральный атом полиметиновой цепи (точка O) перпендикулярно плоскости рисунка. В соответствии с квантово-химическим расчетом положительный заряд распределен симметрично относительно этой плоскости для синглетных состояний S_0 и S_1 . Ось x расположена в плоскости рисунка. Наиболее точный калибровочный ПСС рассчитан вдоль этой оси.

Реальная функция пространственного распределения иона X^- по отношению к тиакарбоцианину анизотропна. Она определяется трехмерной зависимостью свободной энергии системы от положения противоиона. Ее расчет был выполнен с помощью комбинации приближенных методов квантовой химии и теории сольватации [19]. Свободная энергия системы равна сумме вакуумной и сольватационной частей (см. (13)). Вакуумная часть вычислялась полуэмпирическим квантово-химическим методом RM1 [20]. Этот метод хорошо воспроизводит данные неэмпирического расчёта возбуждённого состояния системы на уровне RICC2/def2-SVP [20,21]. Применение квантовой химии необходимо для того, чтобы учесть энергетический эффект переноса заряда в ионной паре, достигающий в районе минимума потенциала величины 10 ккал/моль. Сольватационная составляющая рассчитывалась в рамках континуальной теории (11). Предварительно методом МД (в сочетании с квантовохимическим расчётом высокого уровня [21] вакуумной компоненты) был найден одномерный ПСС ионной пары $\text{Cu}^+ \text{I}^-$ вдоль оси x , проходящей через минимум трёхмерного потенциала (см. Рис. 4). По этой кривой были откалиброваны эмпирические параметры континуальной модели. Результаты расчёта стандартной свободной энергии и стандартных характеристик комплексообразования приведены в таблице 1 [19,22].

Таблица 1. Стандартные свободные энергии (в ккал/моль), стандартные константы ассоциации и степени ассоциации для ионной пары $\text{Cu}^+ \text{I}^-$ в зависимости от процентного содержания DMSO x .

x	0	3	7	10	20	40	60	80	100
-----	---	---	---	----	----	----	----	----	-----

ΔG	-27.62	-19.20	-14.62	-12.93	-9.93	-7.50	-6.35	-5.66	-5.18
K	$2 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$
α	-	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.07	0.42	0.74	0.89	0.94

В ЦФ РАН было выполнено экспериментальное исследование кинетики дезактивации возбужденного S_1 состояния системы $Cu^+ X^-$ в смеси толуол/DMSO [23] (см. Рис. 5) с различными противоионами X^- ($X=I, Br, Cl$).

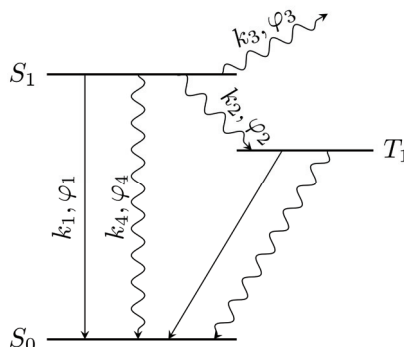


Рис. 5. Схема излучательных и безызлучательных каналов дезактивации возбуждённого состояния тиокарбонцианина.

Рассматривались 4 канала:

Флуоресценция : $S_1 \rightarrow S_0 (k_1, \varphi_1)$

Интеркомбинационная конверсия : $S_1 \rightarrow T_1 (k_2, \varphi_2)$

Цис-транс изомеризация : $S_1^{\text{trans}} \rightarrow S_0^{\text{cis}} (k_3, \varphi_3)$

Другие безызлучательные каналы : (k_4, φ_4)

Обозначения S_0 и T_1 , как обычно, соответствуют низшим синглетному и триплетному состояниям. Константы скорости дезактивации обозначены через k_i , $i=1-4$, квантовые выходы через φ_i .

В зависимости от противоиона (Cl^- или I^-) распределения квантовых выходов как функции состава смеси оказались существенно различными. В частности, при малых долях DMSO квантовые выходы для флуоресценции (φ_1) резко уменьшались, а для интеркомбинационной конверсии (φ_2) резко увеличивались. Причиной может служить «эффект тяжелого атома», который контролируется расстоянием D от иона иода до частицы красителя. Нам удалось описать наблюдаемые кинетические закономерности путем расчета функций распределения $P(D)$ (18) в зависимости от состава растворителя [24,25] и дать интерпретацию указанных фотофизических эффектов, связанных с природой противоиона. В вычислениях были использованы приведенные в Таблице 1 степени ассоциации α .

8. Результаты и выводы.

1. Разработана последовательная континуальная модель эффектов сольватации в бинарных смесях полярного и неполярного растворителей, учитывающая эффекты диэлектрического обогащения среды вблизи сольвата.
2. Разработана приближённая МД методика расчёта ПСС ионных пар с учётом электронной поляризации среды. Выполнены расчёты модельных ионов и ионных пар в бензоле, DMSO и их смесях.
3. Континуальная модель среды с переменной диэлектрической проницаемостью применена для систематического исследования ПСС модельных ионных пар в смесях бензол/DMSO. Параметры модели калиброваны на основе МД расчётов.
4. В рамках комбинированной континуальной/МД методики рассчитан многомерный ПСС для системы $\text{Cu}^+ \text{I}^-$. Вакуумный вклад в потенциал вдоль выделенной оси найден в рамках квантово-химического расчёта высокого уровня. Разработана и впервые реализована оригинальная методика расчёта анизотропных функций распределения ионных пар.
5. Сформулирована модель ассоциированных ионных пар в бинарных смесях, основанная на рассмотрении функций распределения по межионному расстоянию в ионной паре. Рассчитаны константы ассоциации для ионной пары $\text{Cu}^+ \text{I}^-$ в смесях DMSO/толуол.
6. При теоретическом исследовании сложных объектов и процессов в водных и неводных растворах наиболее эффективно сбалансированное сочетание микроскопических компьютерных технологий (квантовая химия и молекулярная динамика) с полуэмпирическими континуальными моделями среды. Эти методики взаимно дополняют и обогащают друг друга.

Авторы приносят искреннюю благодарность всем, кто участвовал в данной работе и ее обсуждении: Н.Х. Петрову, А.К. Чибисову, А.А. Багатурьянцу, и М.В. Алфимову (ЦФ РАН), Ф.В. Григорьеву (Вычислительный центр МГУ), Е.А. Никитиной (Институт прикладной механики РАН), И.В. Леонтьеву (Университет Дэвис, США), Ежи Лещинскому (Университет Джексон, США).

¹ M.Basilevsky, A.Odinokov, E.Nikitina, F.Grigoriev, N.Petrov, M.Alfimov, *J.Chem.Phys.*, **130**, 024504 (2009).

² M.Basilevsky, A.Odinokov, E.Nikitina, F.Grigoriev, N.Petrov, M.Alfimov, *J.Chem.Phys.*, **130**, 024505 (2009).

³ P.J. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A*, **50**, 293 (1990).

⁴ C. Lurf, P.J. Suppan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 963 (1992).

⁵ M. Khajepour, J.F. Kaufman, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7151 (2000).

⁶ S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem Phys.*, **55**, 117 (1981).

⁷ J. Tomasi, B. Menucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **105**, 2999, 2005.

⁸ *Continuum Solvation Models in Chemical Physics*, B. Menucci, R. Cammi, Eds, Wiley, Chapter 1, Pp. 1-123.

⁹ M.V.Basilevsky, F.V.Grigoriev, E.A.Nikitina., J.Leszczynski, *J.Phys.Chem.B*, **114**, 2457 (2010).

¹⁰ M.V.Basilevsky, F.V.Grigoriev, O.Yu.Kupervasser, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 16427 (2010).

-
- ¹¹ M.V.Basilevsky, E.A.Nikitina, F.V.Grigoriev, A.A.Bagaturianz, M.V.Alfimov, *Structural Chemistry*, 22, 427 (2011).
- ¹² F.V Grigoriev, M.V. Basilevsky, L.G. Gorb, O.A. Brovarets, A. Fedorenko, D.M. Hovorun, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1009, 50 (2013).
- ¹³ A.V. Odinsonov, I.V. Leontyev, M.V Basilevsky, N.Ch. Petrov, *Mol. Physics* 109, 217 (2011).
- ¹⁴ I.V. Leontyev, M.V. Vener, I.V. Rostov, M.V. Basilevsky, M.D. Newton, *J. Chem. Phys.*, 119, 8038, (2003).
- ¹⁵ M.V. Basilevsky, A.V. Odinsonov, E.A. Nikitina, N.Kh. Petrov, *J. Electroanal. Chem.*, 660, 339 (2011).
- ¹⁶ N. Bjerrum, *Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*. 7, (1926).
- ¹⁷ R.M. Fuoss and C. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1019 (1933).
- ¹⁸ R.M.Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 82, 2427, (1978).
- ¹⁹ A.V. Odinsonov, M.V. Basilevsky, E.A. Nikitina, *J. Chem. Phys.*, 135, 144503 (2011).
- ²⁰ G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas and J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 27, 1101 (2006).
- ²¹ C. Hattig and F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, 113, 5154 (2000).
- ²² M.V. Basilevsky, A.V. Odinsonov, N. Kh. Petrov,
In “Practical Aspects of Computational Chemistry II. An Overview of the Last Two Decades and Current Trends”, J. Leszczynski and M. Shukla, Eds, Springer, Chapter 2. p. 19-48 (2012).
- ²³ А.К. Чибисов, Д.А. Возняк, Н.Х. Петров и М.В. Алфимов, *Химия Высоких Энергий*, 43, 41 (2009).
- ²⁴ А.В.Одиноков, М.В.Базилевский, Н.Х. Петров, А.К. Чибисов, М.В.Алфимов, *Химия Высоких Энергий*, 44, 1(2010).
- ²⁵ A.V. Odinsonov, M.V. Basilevsky, N. Kh. Petrov, *J. Chem. Phys.*, 135, 144504 (2011).