

УДК 535.37

Академик В. А. ТОЛКАЧЕВ, А. П. БЛОХИН

**НЕОБЫЧНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЦИС-АЗОАЛКАНОВ –
РЕЗУЛЬТАТ МИГРАЦИИ (n, π^*)-ВОЗБУЖДЕНИЯ**Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
tolkachev@imaph.bas-net.by; lsfm@imaph.bas-net.by

Причиной формирования необычно широких спектров флуоресценции C_{2v} -симметричных цис-азоалканов является обратимая миграция между азотами $-N = N$ -группы начальной остаточной локализации n, π^* -возбуждения на исходном для возбужденного n -электрона азоте. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие такой механизм флуоресценции.

Ключевые слова: флуоресценция цис-азоалканов, диффузные спектры, поляризация флуоресценции, 2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ены, расщепление n, π^* -уровня, асимметрия (n, π^*)-состояния.

V. A. TOLKACHEV, A. P. BLOKHIN

**EXTRAORDINARY FLUORESCENCE OF CIS-AZOALKANES FOLLOWS
FROM (n, π^*)-EXCITATION**B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
tolkachev@imaph.bas-net.by; lsfm@imaph.bas-net.by

The reversible tunnel migration between nitrogen of the $-N = N$ -group of the initial faint localization of n, π^* -excitation on starting nitrogen for n -electron excitation is proposed as the mechanism of extraordinary broad C_{2v} -symmetric *cis*-azoalkanes fluorescence spectra.

Keywords: *cis*-azoalkane fluorescence, diffuse spectra, fluorescence polarization, 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens, n, π^* -level splitting, (n, π^*)-states asymmetry.

Введение. Полвека назад дискутировалась эффективность методов расчета оптических $n \rightarrow \pi^*$ -переходов N -гетероциклических молекул в МО- и экситонном подходах [1]. Наряду с признанием преимуществ МО-метода было высказано соображение, что n, π^* -возбуждение, делокализованное на π^* -систему согласно МО подходу, тем не менее асимметрично относительно атомов азота из-за кулоновского притяжения возбужденного электрона к «локализованной на исходном азоте несвязывающей положительной дырке» [2]. Это должно быть выражено наиболее выпукло у цис-азоалканов, где π^* -система сопряжения локализована на $N = N$ -группе молекулы. В этом случае при симметрии основного состояния C_{2v} вышеназванная асимметрия возбужденного возможна в двух квазистационарных конфигурациях. Можно предположить их обратимую интерконверсию, туннелирование между азотами. У флуоресцирующих цис-азоалканов симметрии C_{2v} , с плоскостью симметрии ортогональной $N = N$ -связи спектры флуоресценции диффузные, с полушириной в разы большей спектров поглощения независимо от агрегатного состояния [3–5]. Колебательная структура у них проявляется лишь в коротковолновой части, где наблюдается и необычный коротковолновый сдвиг относительно спектра поглощения. Причинами необычной ширины спектров флуоресценции рассматривалось испускание из различных возбужденных состояний (флуоресценция и фосфоресценция) или два вида испускания из того же возбужденного состояния [4]. Гипотеза испускания из различных состояний отвергалась, поскольку «спектр испускания 2,3-диазабицикло[2.2.2]окт-2-ена (ДБО) в 5 : 1 смеси 2-метилбутан : метилциклопен-

тан при 4,2 К был почти такой же, как в газовой фазе (348 К)» [4]. Действительно, межмолекулярные взаимодействия в широком спектре растворителей [3] и тушителей флуоресценции [6] должны были существенно изменять парциальные вклады в таком составном, образованном перекрытием, спектре, но этого не наблюдалось. Формирование двух видов испускания из одного возбужденного состояния авторы [4] предполагали, но механизм не смогли предложить. Недавние исследования [7] показали, что даже при струйном охлаждении длинноволновая часть спектра флуоресценции ДБО остается диффузной, в то время как коротковолновая становится хорошо выраженной линейчатой.

В [8] на основании результатов поляризационных измерений сделан вывод об испускании компонент флуоресценции различной поляризации различными возбужденными состояниями, дипольные моменты перехода с которых ортогональны, а в [9] сделано предположение об экситонной природе расщепления возбужденного состояния. По измеренной анизотропии флуоресценции по спектру ДБО и 1,4-диметил-ДБО в предположении, что соответствующие осцилляторы ортогональны, были рассчитаны коротковолновая и длинноволновая парциальные составляющие спектра флуоресценции. Оказалось, что диффузная составляющая смещена в длинноволновую сторону приблизительно на 2000 см^{-1} [8]. Информации об измерениях поляризации флуоресценции по спектру других цис-азоалканов в литературе нам не удалось найти. Длительность флуоресценции ДБО в твердом растворе при 77 К около 1 мкс. Тем не менее, как установлено [8], спектр флуоресценции и положительная в коротковолновой части и отрицательная в длинноволновой степени поляризации по спектру остаются одинаковыми на всех этапах затухания. То же наблюдалось и для флуоресценции 1,4-диметил-ДБО.

Результаты и их обсуждение. Наличие асимметрии n, π^* -возбуждения на азотах $-N = N$ -группы при C_{2v} симметрии основного состояния допускает гипотезу ее возможной обратимой стохастической миграции, туннелирования между азотами. Простейший подход – в условиях равных вероятностей прямой и обратной миграции между квазистационарными конечными состояниями, т. е. регулярного, обратимого периодического туннелирования, учесть влияние стохастичности. Схема регулярного туннелирования рассмотрена в [10], где функция возбужденного состояния молекулы ψ дана линейной комбинацией исходных квазистационарных n, π^* -состояний, локализованных на «стартовом» (ϕ_1) или соседнем (ϕ_2) азоте $-N = N$ -группы:

$$\psi = a_1(t)\phi_1 + a_2(t)\phi_2.$$

При условиях для состояния молекулы с энергией E $|a_1(t)|, |a_2(t)| \leq 1$, $\langle \psi | \psi \rangle = \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$, $E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle$, обменным интегралом $M = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle \leq E$ и интегралом перекрытия $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle \leq 1$, не зависящими от времени, и соотношения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (1)$$

решение (1) для функции состояния ψ имеет вид

$$\psi = 0,5(\phi_1 + \phi_2) \exp\left(-\frac{it}{\hbar}(E + \Delta E(1 - S) / 2)\right) + 0,5(\phi_1 - \phi_2) \exp\left(-\frac{it}{\hbar}(E - \Delta E(1 + S) / 2)\right), \quad (2)$$

где $\Delta E = 2(M - ES) / (1 - S^2)$, а $2(M - ES)$ – обменный потенциал. Выражение (2) совпадает с полученными в [11; 12] для почти ортогональных туннелирующих ϕ_1 и ϕ_2 , т. е. для $S \ll 1$. Таким образом, функция состояния молекулы при постоянной энергии, но с регулярной миграцией между состояниями ϕ_1 и ϕ_2 эквивалентна образованию двух состояний-подуровней с интервалом между ними ΔE . Обменное взаимодействие n, π^* -состояний ϕ_1 и ϕ_2 приводит к образованию системы двух подуровней на расстоянии ΔE , асимметричных относительно первичного уровня возбужденного состояния с энергией E и смещенных относительно него на

$$\Delta E_+ = (E + M) / (1 + S) - E = \Delta E(1 - S) / 2, \quad \Delta E_- = (E - M) / (1 - S) - E = -\Delta E(1 + S) / 2. \quad (3)$$

Чисто электронный переход (0–0-переход) для флуоресценции с верхнего подуровня смещен в коротковолновую сторону на $\Delta\omega_+ = \Delta E(1 - S) / 2\hbar$, а с нижнего – на $\Delta\omega_- = -\Delta E(1 + S) / 2\hbar$ силь-

нее, но в длинноволновую сторону. Отношение сдвигов подуровней (3) определяется лишь величиной интеграла перекрытия S :

$$S = (1 - \Delta E_+ / |\Delta E_-|) / (1 + \Delta E_+ / |\Delta E_-|) = (1 - \Delta \omega_+ / |\Delta \omega_-|) / (1 + \Delta \omega_+ / |\Delta \omega_-|). \quad (4)$$

Из (2) следует и относительная заселенность P туннелирующих с частотой $\Delta E / \hbar$ состояний φ_1 и φ_2 :

$$P(\varphi_1) = (1 + \cos(t\Delta E / \hbar)) / 2, \quad P(\varphi_2) = (1 - \cos(t\Delta E / \hbar)) / 2.$$

Состояние $\varphi_1 + \varphi_2$ симметрично относительно направления связи, а $\varphi_1 - \varphi_2$ – антисимметрично. Поэтому поляризация их флуоресценции при возбуждении в чисто электронном переходе положительна для первого и отрицательна для второго состояния, т. е. противоположна по знаку, что и обнаружено в [8], и в них подчиняется разным правилам отбора по симметрии. Интенсивность спонтанного испускания из обобщенного (n, π^*) -возбужденного состояния, пропорциональна $|\langle \psi | \mathbf{d} | \psi_0 \rangle|^2$. Из (1), (2) и (3) получаем при $|\mathbf{d}_+|^2 = |\langle \varphi_1 + \varphi_2 | \mathbf{d} | \varphi_0 \rangle|^2$, $|\mathbf{d}_-|^2 = |\langle \varphi_1 - \varphi_2 | \mathbf{d} | \varphi_0 \rangle|^2$, $\mathbf{d}_1 = \langle \varphi_1 | \mathbf{d} | \varphi_0 \rangle$, $\mathbf{d}_2 = \langle \varphi_2 | \mathbf{d} | \varphi_0 \rangle$:

$$|\langle \psi | \mathbf{d} | \psi_0 \rangle|^2 = 0,25(|\mathbf{d}_+|^2 + |\mathbf{d}_-|^2 + 2\text{Re}(\mathbf{d}_+ \mathbf{d}_-^*) \cos(t\Delta E / \hbar) + 2\text{Im}(\mathbf{d}_+ \mathbf{d}_-^*) \sin(t\Delta E / \hbar)) = |\mathbf{d}_1|^2 \cos^2(t\Delta E / 2\hbar) + |\mathbf{d}_2|^2 \sin^2(t\Delta E / 2\hbar) - \text{Im}(\mathbf{d}_1^* \mathbf{d}_2) \sin(t\Delta E / \hbar). \quad (5)$$

Вероятность перехода для интегральной флуоресценции модулируется частотой $\Delta E / \hbar$, а глубина модуляции связана с поляризацией переходов с подуровней «фантомных» состояний.

Корреляционная функция $B(t)$ квадрата дипольного момента перехода с испусканием (5) для рассмотренного регулярного туннелирования равна

$$B(t) = 0,125(\text{Re}(\mathbf{d}_+ \mathbf{d}_-^*)^2 + \text{Im}(\mathbf{d}_+ \mathbf{d}_-^*)^2) \cos(t\Delta E / \hbar).$$

Такой процесс имеет неслучайную амплитуду, распределение фазы с постоянной плотностью $1 / 2\pi$ в интервале $[-\pi, \pi]$ и частотный спектр [13]

$$G(\omega) = 2 \int_0^\infty B(t) \exp(-i\omega t) dt = G(\omega) \delta(\omega - \Delta E / \hbar). \quad (6)$$

Приведенное выше относится к модели регулярного периодического туннелирования. Для аперриодического, стохастического процесса значения M , S и ΔE изменяются с каждым последующим полупериодом τ миграции, с каждым изменением направления туннелирования. В этом случае в (6) войдет зависимость от τ : $\Delta E(\tau)$ и $\omega(\tau)$, а спектр уширения $G(\Delta E(\tau) / \hbar)$ определится вероятностным распределением τ .

Миграция возбуждения налагает и еще одно дополнительное условие на рассматриваемый механизм. Поскольку общим решением (1) является $\psi = C \exp(-itE / \hbar)$, где C – стационарная часть волновой функции, из соотношения (2) следует по условию *локализованное* на группе $-N = N$ – соотношение взаимосвязи волновых функций подуровней,

$$(\varphi_1 + \varphi_2) \exp(-it\Delta E(1 - S) / 2\hbar) + (\varphi_1 - \varphi_2) \exp(it\Delta E(1 + S) / 2\hbar) = 2C.$$

В условиях стохастического туннелирования частоты модуляции волновых функций верхнего $\Delta E(\tau)(1 - S(\tau)) / 2\hbar$ и нижнего $\Delta E(\tau)(1 + S(\tau)) / 2\hbar$ подуровней и, соответственно, их уширение различаются. Если асимметрия n, π^* -системы мала ($1 - S = 2 / (1 + \Delta \omega_- / \Delta \omega_+) \ll 1$), можно ожидать, что средние частоты флуоресцентных 0–0-переходов с подуровней $\bar{\omega}_+$ и $\bar{\omega}_-$ будут близки к ожидаемым для регулярного туннелирования: $\bar{\omega}_+ \cong \omega_0 + \Delta E(1 - S) / 2\hbar$ и $\bar{\omega}_- \cong \omega_0 - \Delta E(1 + S) / 2\hbar$. В этом случае $\omega_0 - \bar{\omega}_- \cong \Delta E / \hbar$, а $\omega_0 - \bar{\omega}_+$ в $(1 + S) / (1 - S)$ раз меньше.

В экспериментально наблюдаемых спектрах коротковолновая составляющая спектра флуоресценции смещена незначительно [4; 5], поэтому смещение диффузной, в соответствии с (3) почти равно среднему расстоянию ΔE между подуровнями расщепления. Например, в [8] для ДБО оно составляет около 2000 см^{-1} . Поэтому для периода модуляции туннелированием флуо-

ресцентного состояния ($\phi_1 - \phi_2$) даже без учета стохастичности получаем величину порядка фемтосекунд, что, естественно, объясняет диффузность спектра флуоресценции.

Интенсивность парциальных вкладов флуоресценции с подуровней регулируется кроме заселенности еще и правилами отбора переходов по симметрии. Дипольный момент перехода с верхнего подуровня параллелен абсорбционному, т. е. ортогонален, как принято считать, плоскости цис-структуры, с нижнего – ортогонален ему, лежит в этой плоскости. Поэтому соотношение парциальных вкладов в интенсивность может различаться в широких пределах для разных молекул, что, по-видимому, и наблюдается в многообразии форм спектров флуоресценции цис-азоалканов [5; 14]. Слабое уширение верхнего подуровня, наблюдавшееся по флуоресценции при струйном охлаждении [7], предполагает возможность измерения разности частот флуоресцентного и возбуждающего 0–0-переходов в таких условиях и из (4) количественно находить величину интеграла перекрытия состояний S . Уже по полуколичественным оценкам из известных спектров, где всегда $|\Delta\omega_-| \gg \Delta\omega_+$, можно утверждать, что отклонение S от единицы не превышает единиц процентов.

Заключение. Сопоставление выводов модели с известными, в т. ч. полученными недавно, экспериментальными данными подтверждает специфичность $n \rightarrow \pi^*$ перехода, наличие асимметрии у нижнего n, π^* -состояния азогруппы симметричных азоалканов, как это предполагалось еще в [2]. Миграция асимметрии n, π^* -возбуждения проявляется образованием двух подуровней, флуоресценция с которых обладает различающимися спектрально-поляризационными свойствами.

Быстрый, вплоть до фемтосекундного, мономолекулярный механизм модуляции испускания n, π^* -системой, локализованной на $-N = N$ -группе, т. е. в субнаномасштабе, представляет самостоятельный интерес, поскольку имеются различные пути внешнего физико-химического воздействия на молекулярном уровне на частоту миграции и тем самым на процесс испускания, в особенности длинноволновой компоненты спектра. Асимметричное возмущение n, π^* -системы будет в первую очередь затрагивать это крыло спектра флуоресценции. Действительно, у асимметричного 1-винил-ДБО диффузная часть спектра флуоресценции существенно уже, чем у симметричного 1,4-дивинил-ДБО [15]. Это можно объяснить очевидным увеличением асимметрии n, π^* -системы и ростом препятствий миграции, вызывающих снижение ее частоты и тем самым коротковолновый сдвиг и сужение длинноволновой диффузной компоненты спектра флуоресценции. Однако при таком же асимметричном замещении в 1-положении более простым, ковалентно связанным с ДБО заместителем – метиленом или его производными, значительного сужения спектров не наблюдается [16], что использовано для образования линкеров эффективных флуоресцентных меток на основе ДБО для биофизических исследований. Даже предварительные оценки асимметрии зарядов на азотах в n, π^* -состоянии методами функционала плотности, показывают, что у 1-винил-ДБО она в 1,5–2 раза выше, чем у 1-метил-ДБО. Можно ожидать, что рассмотренная модуляция будет сказываться не только на флуоресценции, но и на процессах внутри- и межмолекулярного переноса энергии возбуждения.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Ф16-103).

Список использованной литературы

1. *Kearns, D. R.* Comparison of Exciton and Molecular Orbital Calculations on $n \rightarrow \pi^*$ Transitions / D. R. Kearns, M. A. El-Bayoumi // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38. – P. 1508–1517.
2. *El-Sayed, M.* Comment on a Communication by M. El-Sayed, G. W. Robinson / M. El-Sayed, G. W. Robinson // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35. – P. 1896–1897.
3. *Mohanty, J.* Refractive index effects on the oscillator strength and radiative decay rate of 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene / J. Mohanty, W. N. Nau // Photochem. Photobiol. Sci. – 2004. – Vol. 3. – P. 1026–1031.
4. *Solomon, B. S.* Primary Processes in the Photochemistry of Bicyclic Azo Compounds / B. S. Solomon, T. F. Thomas, C. Steel // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 2249–2258.
5. Spectroscopic Properties of Cyclic and Bicyclic Azoalkanes / M. J. Mirbach [et al.] // J. Amer. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100. – P. 5122–5129.
6. *Klapstein, D.* Quenching of n, π^* -Excited States in the Gas Phase: Variations in the Absolute Reactivity and Selectivity / D. Klapstein, U. Pischel, W. M. Nau // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 11349–11357.

7. Особенности флуоресценции струйно охлажденных паров 2,3-диазабциклооктена / А. П. Луговский [и др.] // *Опт. и спектроск.* – 2013. – Т. 114. – С. 390–395.
8. Луговский, А. П. Анизотропия дуальной флуоресценции 2,3-диазабцикло[2.2.2]окт-2-ена и 1,4-диметил-(2,3-диазабцикло[2.2.2]окт-2-ена) / А. П. Луговский, В. А. Поведайло, Д. Л. Яковлев // *Журн. прикл. спектроск.* – 2014. – Т. 81. – С. 356–360.
9. Поведайло, В. А. Экситонная природа дуальной флуоресценции 2,3-диазабцикло[2.2.2]окт-2-ена и 1,4-диметил-(2,3-диазабцикло[2.2.2]окт-2-ена) / В. А. Поведайло, Д. Л. Яковлев // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – Т. 117, № 4. – С. 552–558.
10. Толкачев, В. А. Проявление туннелирования (n, π^*)-возбуждения во флуоресценции цис-азоалканов / В. А. Толкачев // *Журн. прикл. спектроск.* – 2014. – Т. 81. – С. 632–637.
11. Никитин, Е. Е. Атомно-молекулярные процессы / Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов. – Москва: Наука, 1988. – 304 с.
12. Chen, C. J. Perturbation Theory of Exchange Interaction / C. J. Chen, R. Wiesendanger // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 113102-1–113102-4.
13. Ахманов, С. А. Введение в статистическую радиофизику и оптику / С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьяков, А. С. Чиркин. – Москва: Наука, 1981. – 640 с.
14. Rau, H. Spectroscopic Properties of Organic Azo Compounds / H. Rau // *Angew. Chem. Internat. Edit.* – 1973. – Vol. 12. – P. 224–234.
15. Engel, P. S. Photochemical Decomposition and Isomerization of Aliphatic Azo Compounds / P. S. Engel, Ch. J. Nalepa // *Pure & Appl. Chem.* – 1980. – Vol. 52. – P. 2621–2632.
16. Exploiting Long-Lived Molecular Fluorescence / W. M. Nau [et al.] // *Chimia.* – 2003. – Vol. 57, N 4. – P. 161–167.

Поступило в редакцию 22.06.2016