

МЕХАНИЗМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БИФЕНИЛЕНА

В. А. Толкачёв

УДК 535.37

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 5 апреля 2021)

Показано, что частоты чисто электронных вибронных переходов с поглощением и испусканием между состояниями S_1 и S_0 у бифенилена существенно различаются. Из этого и известных фотофизических характеристик бифенилена следует, что механизм его флуоресценции вписывается в модель флуоресценции C_{2v} -симметричных цис-азоалканов, имеющей обменно-резонансную природу. Модель объясняет причины необычной интенсивности, полуширины, поляризации и преимущественного проявления полностью симметричных колебаний спектра флуоресценции.

Ключевые слова: бифенилен (дифенилен), механизм флуоресценции, обменно-резонансная модуляция, поляризация флуоресценции, безызлучательный переход.

It is shown that the $S_1 \leftrightarrow S_0$ pure-electron transition frequencies of absorption and emission essentially differ. From this and known photophysical characteristics of biphenylene it follows that its fluorescence mechanism fits into model of specific C_{2v} symmetrical cis-azoalkane fluorescence having exchange-resonant nature. The model explains the reasons for the unusual intensity, half-width, polarization, and predominant manifestation of completely symmetric vibrations in the fluorescence spectrum.

Keywords: biphenylene (diphenylene), fluorescence mechanism, exchange resonance modulation, fluorescence polarization, radiation transition.

Введение. В основном состоянии молекула бифенилена относится к антиароматической электронной структуре, в то время как ее электронно-возбужденные состояния ароматичны. Это дало повод называть ее “молекулой-хамелеоном”. Механизм ее превращения описан в [1, 2], однако природа флуоресценции этого вещества до конца не понятна. Его основное и нижнее возбужденное синглетное состояния имеют одинаковую g -симметрию, и флуоресцентный переход запрещен, однако флуоресценция наблюдается. Предложены сложные, вызывающие сомнения варианты “заимствования” ее интенсивности и поляризации. Полуширина спектра флуоресценции завышена ($\sim 5000 \text{ см}^{-1}$) для типичного спектра флуоресценции, спектр необычно длинноволновый. В настоящей работе положение длинноволнового синглетного 0–0-перехода бифенилена найдено с помощью метода его определения из диффузных вибронных спектров [3, 4]. Измеренные ранее в интервале температур 100—293 К спектры флуоресценции [5—8] дают совпадающую частоту 0–0-перехода растворов в циклогексане $22400 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ (включая погрешность оцифровки спектров). Однозначность определения перехода иллюстрирует спектр флуоресценции бифенилена [7] (рис. 1). При достаточно низкой температуре 130 К хорошо выражена колебательная структура, но 0–0-переход выделяется однозначно. Поляризация флуоресценции соответствует длинной оси молекулы [7].

Поскольку рассматриваемый переход запрещен правилами симметрии, измерение спектра поглощения существенно затруднено. Однако удалось измерить низкоинтенсивный длинноволновый край спектра поглощения четырьмя методами — линейным, в линейной анизотропии, в естественном и магнитоиндуцированном круговом дихроизме [9]. Несмотря на низкую интенсивность (в 0–0-

MECHANISM OF BIPHENYLENE FLUORESCENCE

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

переходе $\varepsilon \approx 2$), спектры растворов в циклогексане измерены хорошо и рис. 2 подтверждает положение частоты 0–0-перехода около 24000 см^{-1} , совпадающей по трем спектрам. У комплекса с β -циклодекстрином в водном растворе 0–0-переход смещен на $\sim 100\text{ см}^{-1}$, что естественно. Ранее при 4 К в смешанных кристаллах бифенилена в дифениле у бифенилена обнаружен слабый 0–0-переход при 24388 см^{-1} , а у бифенилена во флуорене — при 24195 см^{-1} [10]. При струйном охлаждении 0–0-переход у бифенилена расположен при 24550 см^{-1} [11].

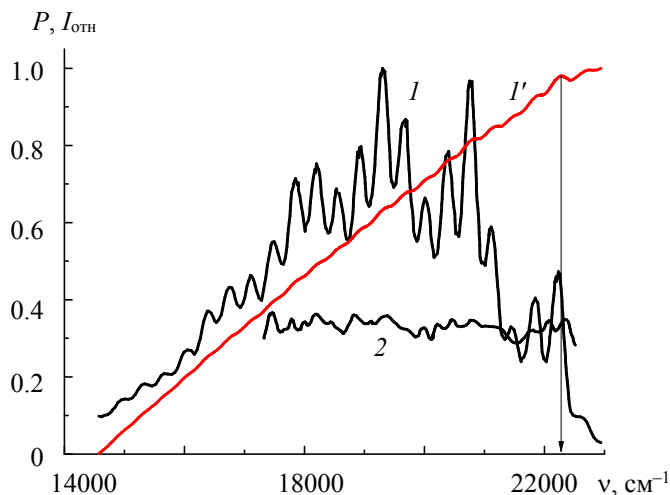


Рис. 1. Спектры флуоресценции (I) и поляризации флуоресценции P (2) бифенилена в циклогексане при 130 К [6], I' — логарифм функции, индицирующей 0–0-переход [3]

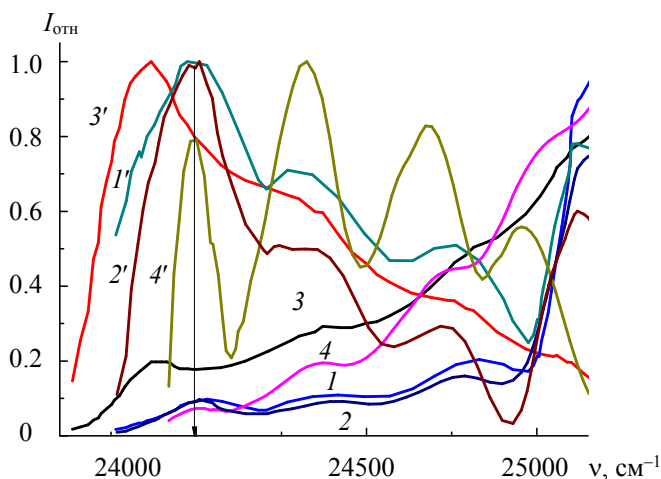


Рис. 2. Длинноволновый спектр поглощения бифенилена [8] и положение чисто электронного перехода (стрелка) для спектров: I — поглощения раствора в циклогексане; 2 — линейного дихроизма, параллельная длинной оси молекулы компонента ($-140\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 — наведенного кругового дихроизма комплекса включения с β -циклодекстрином в водном растворе; 4 — магнитного кругового дихроизма раствора в циклогексане; I' – $4'$ — полученные из них логарифмы индицирующих 0–0-переход функций [3]

Теория. Различие 0–0-частот 24000 и 22400 см^{-1} представляет собой проблему, решение которой не найдено в многочисленных работах по электронной спектроскопии бифенилена. Однако такой механизм флуоресценции бифенилена объясняется моделью, предложенной ранее для интерпретации специфической флуоресценции C_{2v} симметричных *цис*-диазоалканов [12]. В модели учтено, что оп-

тическое возбуждение несвязующего, локализованного на азоте электрона $n \rightarrow \pi^*$ -переходом асимметрично остову и возбужденное состояние несет остаточную асимметрию [13]. Поэтому функция возбужденного состояния Ψ в данном случае представляется суммой двух асимметричных состояний — изначально образованного φ_+ и симметричного ему относительно зеркальной плоскости симметрии φ_- . Обобщенная функция возбужденного состояния Ψ является их линейной комбинацией:

$$\Psi = a_1(t)\varphi_+ + a_2(t)\varphi_-.$$

Для φ_+ и φ_- с условиями $|a_1(t)|, |a_2(t)| \leq 1$, $\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle = \langle \varphi_- | \varphi_- \rangle = 1$ для изоэнергетического состояния молекулы с гамильтонианом H и энергией $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \varphi_+ | H | \varphi_+ \rangle = \langle \varphi_- | H | \varphi_- \rangle$, обменным интегралом $M = \langle \varphi_+ | H | \varphi_- \rangle = \langle \varphi_- | H | \varphi_+ \rangle \leq E$ и интегралом перекрытия $S = \langle \varphi_+ | \varphi_- \rangle = \langle \varphi_- | \varphi_+ \rangle \leq 1$, не зависящими от времени, для уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

Ψ -функция возбужденного состояния молекулы приобретает вид:

$$\Psi = 0.5(\varphi_+ + \varphi_-) \exp\left[-\frac{it}{\hbar}(E + \Delta E(1 - S)/2)\right] + 0.5(\varphi_+ - \varphi_-) \exp\left[-\frac{it}{\hbar}(E - \Delta E(1 + S)/2)\right],$$

$\Delta E = 2(M - ES)/(1 - S^2)$, $2(M - ES)$ — обменный потенциал [12].

Обменное взаимодействие φ_+ и φ_- конфигураций n, π^* -состояния приводит к образованию двух подуровней орбитальной системы электронов с расстоянием между ними ΔE . Подуровни асимметричны относительно первичного уровня E возбужденного состояния и смещены относительно него: на $\Delta E_+ = \Delta E(1 - S)/2$ (верхний) и $\Delta E_- = -\Delta E(1 + S)/2$ (нижний). Симметрия их состояний параллельна и ортогональна зеркальной плоскости, поэтому при запрещенном оптическом переходе между верхним подуровнем и основным состоянием для нижнего переход уже разрешен и с поляризацией ортогональной плоскости симметрии [14]. Когда асимметрия системы электронных орбиталей возбужденного состояния незначительна, то $\Delta E_+ \approx 0$, $\Delta E_- \approx -\Delta E$ и частота модуляции функции состояния нижнего подуровня близка к $\Delta E/\hbar$.

Результаты и их обсуждение. Миграция асимметричной электронной орбитальной структуры возбужденного состояния обменно-резонансным туннелированием относительно плоскости симметрии C_{2v} приводит к образованию двух новых периодически модулированных электронных состояний этой структуры, проявляющихся спектроскопически как подуровни. Экспериментальная диагностика такой модели на молекулах *цис*-диазаалканов подтверждает неизменное в процессе затухания флуоресценции наличие двух поляризаций флуоресценции по спектру. Уменьшение ширины спектра флуоресценции у азаалканов с асимметричными заместителями объясняется нарушением зеркальной симметрии с увеличением барьера туннелирования, снижением частоты модуляции и уменьшением расщепления на указанные подуровни. Ситуация для бифенилена близка рассмотренной модели. В основном состоянии его молекула антиароматична и состоит из двух слабо связанных систем сопряженных электронов. Происходит одноэлектронное возбуждение только одной из них, поэтому, как и у азаалканов, можно ожидать остаточную асимметрию у ароматического возбужденного состояния относительно плоскости симметрии, разделявшей ароматические фрагменты. Флуоресцентный переход у бифенилена запрещен по симметрии, но флуоресценция наблюдается, ее спектр даже при 100 К диффузный с колебательной структурой [6] (рис. 1). Однако асимметричные формы колебаний остова молекулы, как правило, препятствуют туннелированию и модуляции по рассмотренному механизму орбитальной возбужденной системы электронов. Поэтому молекулы с нарушающими симметрию остова несимметричными колебаниями возбужденного состояния должны преимущественно исключаться из рассмотренных подуровней и флуоресцентного перехода. Детальная расшифровка колебательной структуры спектра флуоресценции бифенилена [7] показывает подавляющее преимущество в нем полносимметричных колебаний. Как и различие частот чисто электронных переходов в поглощении и испускании и поляризация флуоресценции, это указывает на флуоресценцию бифенилена по механизму, наблюдаемому для *цис*-азаалканов [12, 14—16]. Данная модель улучшает понимание быстрых безызлучательных переходов у бифенилена. Они лучше идут в основное 1A_g -состояние из-за отмеченной выше насыщенности флуоресцентного состояния g -колебаниями.

Заключение. Проявление у бифенилена квантово-механического эффекта миграции орбитальной системы сопряженных электронов возбужденного состояния в симметричном поле остова ядер после локально асимметричного возбуждения, наблюдаемого для симметричных *цис*-диазаалканов, является, по-видимому, обычным механизмом в системах подобной структуры.

- [1] **R. Ayub, O. E. Bakouri, K. Jorner, M. Sola, H. Ottoson.** *J. Org. Chem.*, **82** (2017) 6327—6340
- [2] **L. Vannay, E. Bremond, P. de Silva, C. Corminboenf.** *Chem. Eur. J.*, **22** (2016) 18442—18449
- [3] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 668—673]
- [4] **В. А. Толкачѳв.** Докл. НАН Беларуси, **61**, № 5 (2017) 50—55
- [5] **T. Elsaesser, F. Laermer, W. Kaiser.** *Chem. Phys.*, **126** (1988) 405—416
- [6] **J. Hertzberg, B. Nickel.** *Chem. Phys.*, **132** (1989) 235—242
- [7] **B. Nickel, J. Hertzberg.** *Chem. Phys.*, **132** (1989) 219—234
- [8] **A. Samanta, Ch. Devadoss, R. W. Fessenden.** *Chem. Phys. Lett.*, **169**, N 5 (1990) 421—426
- [9] **H. Yamaguchi, M. Ata, J. F. W. McOmie, J. W. Barton, H. Baumann.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79** (1983) 599—609
- [10] **R. M. Hochstrasser, R. D. McAlpine.** *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3325—3328
- [11] **R. Zimmermann.** *AIP Conf. Proc.*, **388** (1997) 399, doi: 10.63/1.52143
- [12] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 4 (2014) 633—635 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 688—691]
- [13] **M. El-Sayed, G. W. Robinson.** *J. Chem. Phys.*, **35**, N 5 (1961) 1896—1897
- [14] **А. П. Луговский, В. А. Поведайло, Д. Л. Яковлев.** Журн. прикл. спектр., **81**, № 3 (2014) 356—360 [**A. P. Lugovskii, V. A. Povedailo, D. L. Yakovlev.** *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 377—380]
- [15] **А. П. Луговский, В. А. Поведайло, В. А. Толкачев, Д. Л. Яковлев.** *Опт. и спектр.*, **114**, № 3 (2013) 390—395
- [16] **M. J. Mirbach, K.-Ch. Liu, M. F. Mirbach, W. R. Cherry, N. J. Turro, P. S. Engel.** *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, N 16 (1978) 5122—5129