

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТЫ ЧИСТО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА ИЗ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

В. А. Толкачёв

УДК 535.37

Институт физики НАН Беларуси,
220072, Минск, Беларусь; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 14 февраля 2020)

Показана возможность определения частоты чисто электронного перехода из спектров циркулярного дихроизма, циркулярно поляризованной люминесценции, магнитоиндуцированной оптической активности, а также спектральных зависимостей коэффициентов диссимметрии циркулярного дихроизма. Приведены примеры такого определения на экспериментально измеренных спектрах молекулярного оптического вращения в поглощении и испускании. Показано, что частота чисто электронного перехода в спектральных зависимостях коэффициентов диссимметрии может индексироваться их экстремумом. Как и в диффузных линейных вибронных спектрах, частоты чисто электронного перехода не соответствуют максимумам спектров.

Ключевые слова: хирооптическая спектроскопия, частота электронного перехода, циркулярный дихроизм, циркулярно поляризованная люминесценция, фактор диссимметрии.

The possibility to obtain the frequency of a pure-electronic transition from the spectra of circular dichroism, circularly polarized fluorescence, magnetically induced chirooptical spectra, as well as the spectra of the dissymmetry factors of dichroism is shown. Examples are presented of such determination from the experimentally measured spectra of molecular optical rotation in absorption and emission. It is shown that the frequency of a pure-electronic transition in the dissymmetry factor spectra can be indicated by their extremum. As in diffuse linear vibronic spectra, the pure-electronic transition frequencies do not correspond to the maxima of the spectra.

Keywords: chirooptical spectroscopy, pure-electronic transition frequency, circular dichroism, circularly polarized fluorescence, dissymmetry factor.

Введение. Равенство вероятностей прямых и обратных вибронных переходов на микроскопическом элементарном уровне у сложных молекул обусловлено вещественностью, эрмитовостью оператора возмущения световой волной состояния молекулярного хромофора. Такая обратимость в ансамбле однородных хромофоров при температурах, когда внутримолекулярные взаимодействия достаточно интенсивны для снятия вырождения элементарных уровней, при тепловом равновесии в исходном в переходе состоянии этого ансамбля обеспечивает выполнение соотношения для сечения вибронного перехода $\sigma(\nu)$ вида

$$\sigma(\nu)\exp(\mp h\nu / kT) = \varphi(|\nu - \nu_0|), \quad (1)$$

где ν_0 — частота чисто электронного перехода (0–0-перехода в пределе низких температур); $-h\nu/kT$ для спектров поглощения $\varepsilon(\nu) = \sigma(\nu)/\nu$, $+h\nu/kT$ — для спектров испускания $I(\nu) = \sigma(\nu)/\nu^4$; φ — симметричная относительно ν_0 функция, имеющая экстремум в ν_0 [1–6]. Соотношение (1) выполнялось при комнатной и более высоких температурах для молекулярных паров и растворов [1–3], молекулярных пленок, кристаллов, F -центров и квантовых точек [4–6], а также при линейном дихроизме [6]. Во всех указанных работах рассматривались электрические электронные переходы.

DETERMINING THE FREQUENCY OF A PURE-ELECTRONIC TRANSITION FROM OPTICAL ACTIVITY SPECTRA

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

Постановка задачи. В основе механизмов оптической активности лежит вклад в вероятности переходов и магнитных свойств молекулы, что может ставить вопрос о выполнении условия равенства вероятностей прямого и обратного переходов между электронными состояниями на микроскопическом, элементарном уровне и в данном случае. Подтверждение этого предположения может дать выполнение (1) на данных эксперимента, как и эффективность методов определения чисто электронного перехода. Не ясны и ожидаемые полезные выводы из поляризационной анизотропии. Данная проблема частично изучена в работе [7].

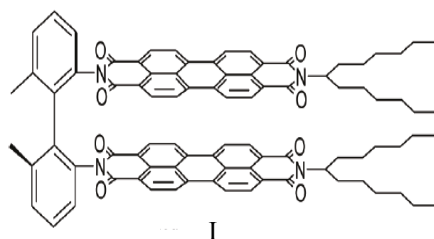
Рассмотрим возможность выполнения соотношения (1) на хиральных оптических спектрах. Как видно из (1), существует возможность прямого определения ν_0 из экстремума в спектре факторов диссимметрии, так как в этих случаях экспоненциальный множитель сокращается и в области ν_0 должен наблюдаться экстремум, кроме случая пропорциональности этих спектров. Исключение экспоненциального фактора и экстремум достигаются в произвольном случае различных, не обязательно ортогональных поляризаций i, j , поскольку

$$\sigma_i(\nu) / \sigma_j(\nu) = \varphi_i(|\nu - \nu_{0i}|) / \varphi_j(|\nu - \nu_{0j}|) = \varphi_{ij}(|\nu - \nu_{0ij}|), \quad (2)$$

и отношение спектров двух, не обязательно ортогональных поляризаций, может указывать своим экстремумом положение общей частоты чисто электронного перехода ансамблей однородных хромофоров. Прикладная полезность усматривается и в том, что методом (2) исключается необходимость коррекции на изменение чувствительности по спектру измеряющего оба спектра прибора, достаточна лишь его линейность. Пример индикации положения ν_0 экстремумом в спектре коэффициентов диссимметрии в форме (2) с произвольными ориентациями поляризаций приведен в [7].

Результаты и их обсуждение. Для тестирования (1) и его следствий используются оцифрованные данные опубликованных спектров. Поэтому их надежность и точность определяется не только хромофорной однородностью, чистотой используемых для получения спектров соединений, но и типографской информативностью. Кроме того, спектральная область чисто электронного перехода находится на низко интенсивных антистоксовых крыльях диффузных спектров — длинноволновом в поглощении и коротковолновом в испускании, что усиливает негативное влияние примесей и погрешностей. Как показано [6], в максимуме экстремума φ -функции область ее симметрии может иметь ширину порядка kT , поэтому важно наличие вершины экстремума.

Естественная оптическая активность. Поскольку спектры соединений, обладающих оптической активностью в неполяризованном свете, не отличаются от обычных как в поглощении, так и в испускании, целесообразно сравнить данные из таких вибронных спектров и из спектров оптической активности. На рис. 1 приведены вибронные спектры поглощения и испускания и соответствующие им φ -функции раствора в хлороформе специально синтезированного, отличающегося высокой оптической активностью при хорошей флуоресцентной эффективности вещества I [8]:



Приведенной формуле I соответствуют два энантиомера, идентичные совпадающие интегральные спектры поглощения и флуоресценции которых приведены на рис. 1, а [8]. Спектры и φ -функции ничем не отличаются от присущих обычным красителям. На рис. 1, б показаны спектры кругового дихроизма (КД) и циркулярно поляризованной флуоресценции (ЦПФ). Рассчитанные из них φ -функции имеют хорошо выраженные экстремумы. Положения максимумов φ -функций спектров энантиомеров, ν_0 для основного и возбужденного состояния, как обычно, слабо различаются как для линейных спектров, так и для спектров оптической активности. Различие частот чисто электронного перехода по всем наблюдаемым экстремумам $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ и четкость экстремумов подтверждают высокую однородность хромофоров. Дополнительный коротковолновый экстремум φ -функции спектров КД на рис. 1, в побочный, обусловленный изменением знака дихроизма [7]. В этой области перекрываются коротковолновые спектральные полосы, относящиеся к различным электронным переходам

(хромофорам), что не соответствует (1), как показано ранее [3, 4]. Рассмотрим спектры циркулярной диссимметрии в данном аспекте, для чего используем полученные и детально изученные спектры растворов энантиомеров вещества II (на схеме *S*-энантиомер) [9] в хлороформе:

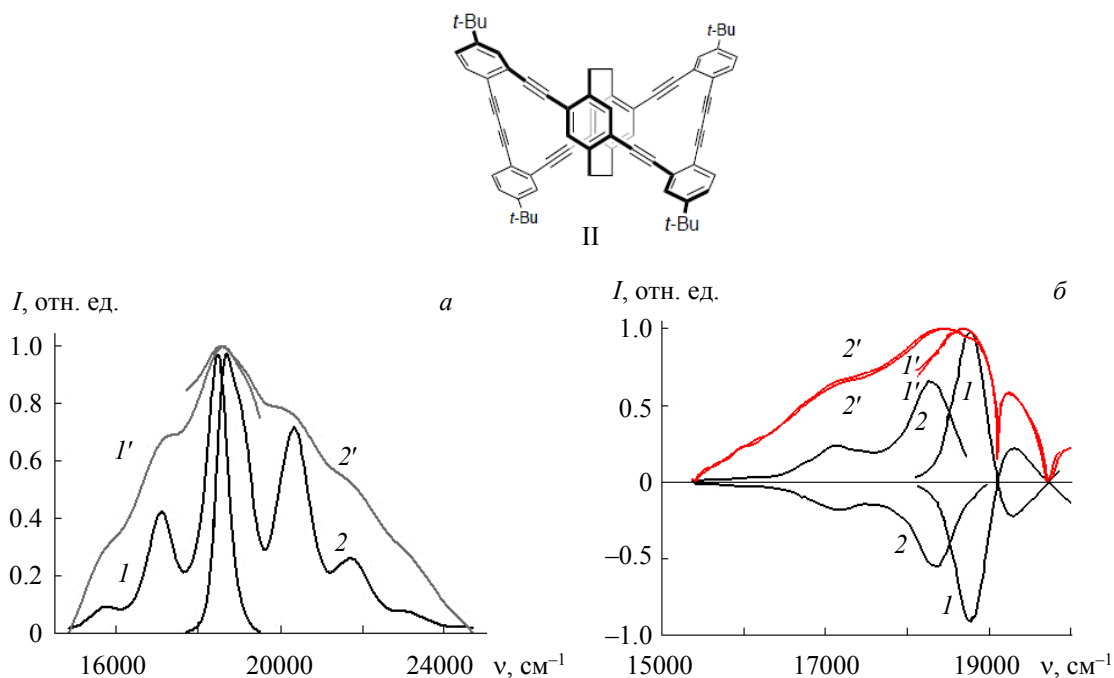


Рис. 1. Спектры растворов энантиомеров соединения I в хлороформе: *a* — флуоресценции (*I*), поглощения (*2*); *б* — кругового дихроизма (*I*), циркулярно поляризованной флуоресценции (*2*) [8] и соответствующих им логарифмов ϕ -функции (*I'*, *2'*)

На рис. 2 приведены длинноволновые спектры интегрального поглощения и люминесценции, ЦПЛ и коэффициентов циркулярной диссимметрии поглощения и люминесценции [9] и полученные спектры логарифмов ϕ -функций. Области экстремумов коэффициентов диссимметрии и ϕ -функции спектра поглощения совпадают. Уширены и сдвинуты в коротковолновую сторону совпадающие экстремумы ϕ -функций интегральной люминесценции и ЦПЛ. Область чисто электронного перехода с испусканием локализована достаточно четко и, как всегда, не совпадает с максимумами интеграль-

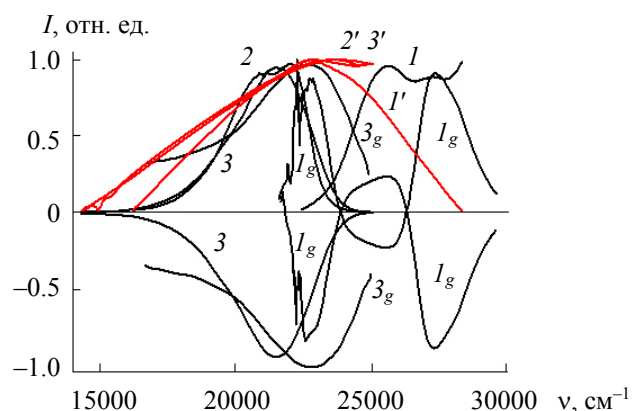


Рис. 2. Хирооптические спектры растворов энантиомеров II в хлороформе: *1* и *2* — интегральные поглощение и люминесценция, *3* — ЦПЛ, I_g и 3_g — спектры коэффициентов циркулярной диссимметрии поглощения и люминесценции [9] и логарифмы ϕ -функции, рассчитанные из спектров поглощения (*I'*), люминесценции (*2'*) и ЦПЛ (*3'*)

ных спектров. В данном случае значительное уширение области экстремума можно объяснить большим временем релаксации возбужденной молекулы в равновесное состояние из-за ее объема и сложности диффузии в растворителе, которое, по-видимому, одного порядка с временем жизни возбужденного состояния. В дополнение к примерам определения чисто электронного перехода из хирооптических спектров тестируемым методом приведем пример индикации ν_0 факторами диссимметрии.

На рис. 3 [10] наряду со спектрами поглощения и КД приведены спектры циркулярной диссимметрии энантиомера (P)-(12,8)-[4]CC (структура на вставке). Высокая интенсивность длинноволнового электронного перехода позволила тщательно промерить все спектры, из которых, к сожалению, не оказалось спектров интегральных люминесценции и поглощения, достаточных для оцифровки и расчета ϕ -функций. Однако и здесь экстремумы коэффициентов диссимметрии и логарифма ϕ -функции КД совпадают. Слабое различие частот экстремальных коэффициентов диссимметрии для поглощения и флуоресценции типично, поскольку представляет переходы из различающихся состояний. Подобные спектры коэффициентов диссимметрии получены в [10] и для другого энантиомера этого же вещества, а также энантиомеров вещества с молекулой, как и на рис. 3, состоящей из циклической цепи из четырех молекул производного хризена, но с изменениями в замещенных хризена. Их обработка рассматриваемым методом дала подобные результаты.

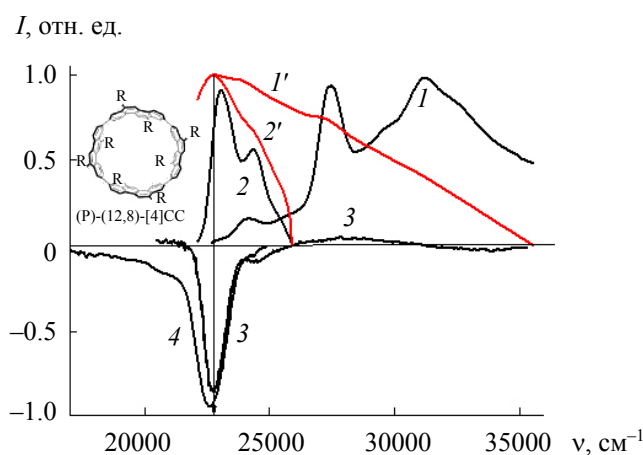
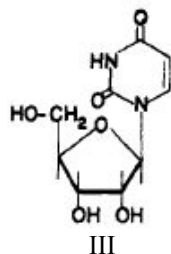


Рис. 3. Хирооптические спектры раствора энантиомера (P)-(12,8)-[4]CC в толуоле: 1 — поглощения, 2 — КД, 3 — коэффициента диссимметрии кругового дихроизма, 4 — коэффициента диссимметрии ЦПЛ [10]; 1' и 2' — логарифмы ϕ -функций спектров 1 и 2; стрелка указывает положение ν_0 в поглощении

Магнитоиндуцированная оптическая активность. На рис. 4 приведены длинноволновая область спектра магнитного КД (МКД) производного уридина III в водном растворе при pH 7 и спектры КД и интегрального поглощения из [11]:



Расчет ϕ -функций показывает наличие и полное совпадение экстремумов для спектров естественного и магнитоиндуцированного КД, несмотря на различие их спектров по знаку и форме, в то время как экстремум ϕ -функции для спектра интегрального поглощения смещен в длинноволновую сторону. Это может означать, что оптически активные молекулы идентичны в обоих циркулярных спектрах, но в интегральное поглощение вносят вклад и неактивные, невращающиеся компоненты.

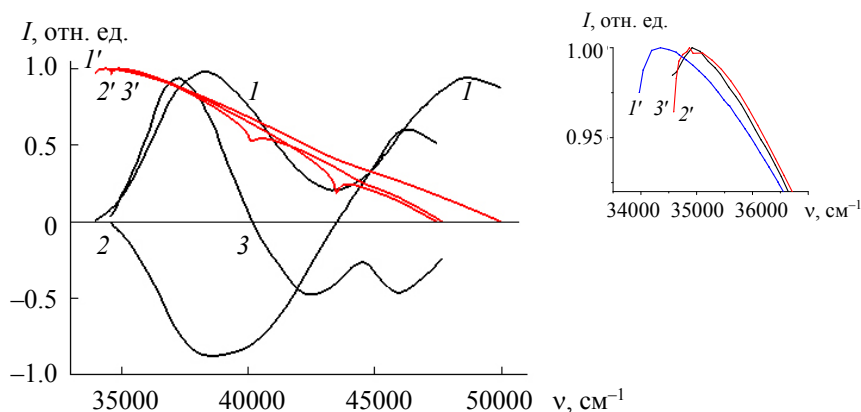


Рис. 4. Спектры поглощения (1), МКД (2) и естественного КД (3) производного уридина III в водном растворе при pH 7 [11] и соответствующие спектры логарифма ϕ -функций (1'—3'); на вставке увеличена область экстремумов

Преимущество МКД перед интегральными спектрами проиллюстрировано на рис. 5, где приведены данные влияния pH на моногидрат гидрохлорида L-лейцил-L-тирозиламида в широком интервале, полученные в [12]. Из спектров МКД (рис. 5, а) видно, что с ростом pH спектры МКД сдвигаются в длинноволновую сторону, но остаются монохромными, с хорошо выраженным экстремумом ϕ -функций. В то же время для интегрального поглощения (рис. 5, б) экстремумы ϕ -функций заметно искажены с преобладанием длинноволнового вклада в сравнении с МКД. Такой эффект можно объяснить вкладом в интегральный спектр поглощения невращающихся конформеров данной молекулы с несколько более длинноволновым спектром и другой частотой чисто электронного перехода или других оптически не активных молекул.

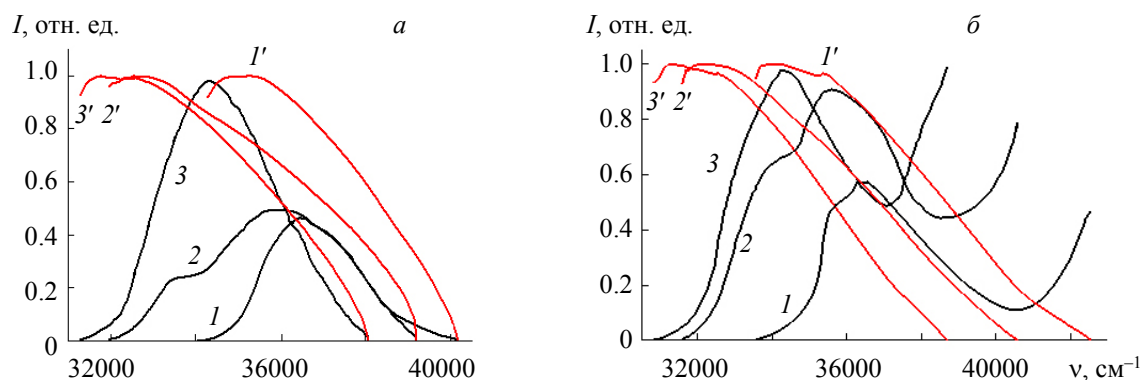


Рис. 5. Спектры МКД (а) и интегрального поглощения (б) моногидрата гидрохлорида L-лейцил-L-тирозиламида при pH 1—7 (1), 9.5 (2) и 12.1 (3) [12] и соответствующие им спектры логарифма ϕ -функций (1'—3')

Заключение. Приведенные результаты указывают на выполнение соотношения (1) и для электронных спектров оптического вращения (оптической активности). Это подтверждает известный вывод, что равенство вероятностей прямого и обратного оптических переходов на элементарном микроуровне следует из действительности, эрмитовости оператора светового возмущения индуцирующего электронный переход молекулярного хромофора. Хиральность структуры хромофора, взаимодействующей со световой волной, не противоречит этому. Из выполнения соотношения (1) для спектров оптической активности вытекает ряд следствий.

Частота чисто электронного перехода, т. е. высота первого оптически возбужденного состояния, не соответствует максимумам спектров и для хромофоров естественной или искусственной оптической активности. Положение чисто электронного перехода, или высота первого оптически возбужденного электронного состояния хиральных молекул, могут быть получены из их интегральных, но лучше электронных спектров циркулярной поляризации. В спектрах коэффициентов циркулярной диссиметрии, как и линейной, частота чисто электронного перехода соответствует их экстремуму. Это можно ожидать и для отношения двух спектров произвольно разных поляризаций у ансамбля однородных хромофоров. При получении отношения спектров отпадает необходимость градуировки приемника. Поляризационная селективность позволяет направленно выделять спектры соответствующих ансамблей хромофоров и находить частоту их чисто электронного перехода.

Автор выражает признательность Белорусскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы.

- [1] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 668—673]
- [2] **В. А. Толкачѳв.** Докл. НАН Беларуси, **61**, № 50 (2017) 50—55
- [3] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 740—744 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 845—849]
- [4] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 2 (2018) 199—204 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 220—224]
- [5] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 3 (2019) 464—467 [**V. A. Tolkachev.** *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 504—507]
- [6] **V. A. Tolkachev, A. P. Blokhin.** *Sci. J. Anal. Chem.*, **7** (2019) 76—82
- [7] **V. A. Tolkachev.** Combining States Gap from Optical Dichroism of Diffuse Vibronic Spectra. *Chirality* (in print)
- [8] **H. Longhals, A. Hafer, S. Bernhard, J. S. Siegel, P. Mayer.** *J. Org. Chem.*, **76** (2011) 990—9923
- [9] **Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Chujo.** *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, N 9 (2014) 3350—3353
- [10] **S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, H. Isobe.** *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **114**, N 50 (2017) 13097—13101; doi: 10.1073/pnas.1717524114
- [11] **W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg, C. Gjerassi.** *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, N 22 (1968) 6163—6170
- [12] **G. Barth, W. Voelter, E. Bunnenberg, C. Djerassi.** *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, N 4 (1972) 1293—1297