

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НА ВТОРОЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕХОД  
МОЛЕКУЛ ТЕТРААЗАПОРФИНА И ТЕТРААЗАХЛОРИНА**С. М. Арабей<sup>а</sup>, К. Н. Соловьев<sup>а\*</sup>, Е. А. Макарова<sup>б</sup>

УДК 535.34:535.37

<sup>а</sup> Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, просп. Ф. Скорины, 70; e-mail: solovyov@imaph.bas-net.by<sup>б</sup> ГНЦ РФ “НИОПИК”, Москва, Россия

(Поступила 27 августа 2003)

Прослежено изменение сложной структуры интенсивной 0—0-полосы электронного перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  в квазилинейчатых спектрах поглощения (*n*-октан, 77 К) для отдельных типов примесных центров в ряду соединений тетраазпорфин—тетраазахлорин—ди(трет-бутилбензо)барреленозамещенный тетраазахлорин. Сделан вывод, что причиной возникновения этой структуры является взаимодействие чисто электронного состояния  $S_2$  с вибранными состояниями  $S_1$ , а не франк-кондоновское проявление низкочастотных колебаний. Коротковолновую флуоресценцию  $S_2 \rightarrow S_0$  для всех трех соединений зарегистрировать не удалось; обсуждаются причины отличия от случая бактериохлорина, у которого такая флуоресценция ранее была обнаружена.

**Ключевые слова:** тетраазпорфин, тетраазахлорин, ди(трет-бутилбензо)барреленозамещенный тетраазахлорин, квазилинейчатый спектр поглощения, электронно-колебательное взаимодействие.

*The change in the complex structure of the intense 0—0 band of the electronic  $S_2 \leftarrow S_0$  transition in the quasi-line absorption spectra (*n*-octane, 77 K) for individual sites in the series of compounds: tetraazaporphin—tetraazachlorin—di(tert-butylbenzo)barreleno substituted tetraazachlorin has been traced. It has been inferred that the reason for the appearance of this structure is the interaction of the purely electronic  $S_2$  state with the vibronic  $S_1$  states and not the Franck—Condon manifestation of low-frequency vibrations. Attempts to detect the short-wave  $S_2 \rightarrow S_0$  fluorescence were unsuccessful for all the three compounds. The reasons of the distinction from the case of bacteriochlorin for which such fluorescence was observed earlier are discussed.*

**Keywords:** tetraazaporphin, tetraazachlorin, di(tert-butylbenzo)barreleno substituted tetraazachlorin, quasi-line absorption spectrum, vibronic interaction.

**Введение.** Одним из важных достоинств метода квазилинейчатых спектров (КЛС) является возможность изучать колебательную структуру в области высоковозбужденных электронных состояний  $S_2$ ,  $S_3$ , .... При этом селективная регистрация одной из линий головного “мультиплета” перехода  $S_1 \rightarrow S_0$  в спектре флуоресценции позволяет выявить тонкие различия в свойствах отдельных типов примесных центров (ТПЦ), образуемых исследуемыми молекулами в матрице *n*-алкана.

Свойства высших возбужденных состояний многоатомных молекул продолжают привлекать внимание исследователей в связи с возможностью участия этих состояний в фотохимических и фотокаталитических процессах.

Первые КЛС поглощения в области перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  были получены, насколько нам известно, Климовой [1] для пирена, причем была обнаружена так называемая “некорреляция” уровней  $S_1$  и  $S_2$ , т. е. различие интервалов  $S_2 \rightarrow S_1$  для разных ТПЦ, ответственных за “мультиплеты” Шпольского. Необходимо отметить, что для нафталина в дуроле Мак-Клором ранее [2] была исследована структура электронного перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  по данным тонкоструктурного спектра поглощения. В работах нашей группы квазилинейчатыми называются только спектры, полученные в *n*-алканах, хотя, строго говоря, во всех других вариантах тонкоструктурной спектроскопии регистрируемые линии являются квазилиниями (см., например, [3]).

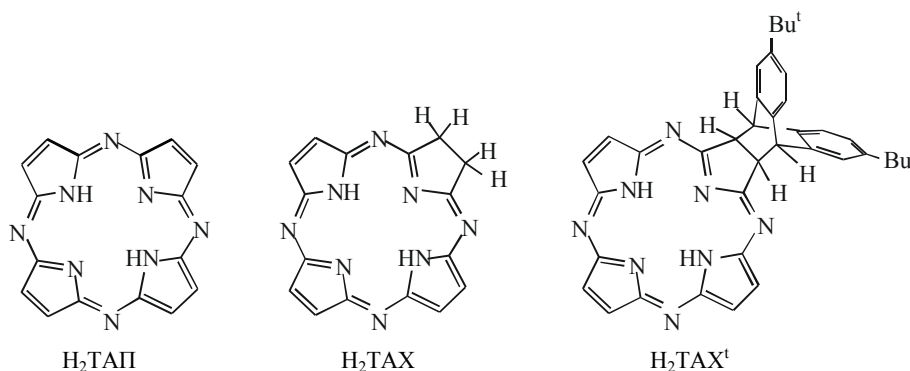
**EFFECT OF VIBRONIC INTERACTION ON THE SECOND ELECTRONIC TRANSITION OF THE TETRAAZAPORPHIN AND TETRAAZACHLORIN MOLECULES**

S. M. Arabei<sup>а</sup>, K. N. Solovyov<sup>а\*</sup>, and E. A. Makarova<sup>б</sup> (<sup>а</sup> Institute of Molecular and Atomic Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 70 F. Skorina Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: solovyov@imaph.bas-net.by; <sup>б</sup> “NIOPIK” State Scientific Center of the Russian Federation, Moscow, Russia)

Для ряда производных порфина ( $H_2P$ ), начиная с тетрабензопорфина [4—7], исследовались КЛС поглощения до 4-го электронного перехода [8—11] (в работах [12—17] ограничили область первых двух электронных переходов). При этом применение фотоэлектрической регистрации (в отличие от [1, 2, 4], где регистрация спектров фотографическая) позволило перейти от измерений спектров поглощения к измерениям спектров возбуждения флуоресценции для отдельных ТПЦ. Получаемая информация очень важна в связи с упомянутой “некорреляцией” — головные “мультиплеты” разных электронных переходов различаются по энергетическим интервалам между их компонентами и даже по порядку их следования.

Накопленный материал показывает, что в случаях КЛС флуоресценции высокого качества в отличие от перехода  $S_1 \leftrightarrow S_0$ , в области которого спектр возбуждения флуоресценции дискретный, в области  $0 \rightarrow 0$ -перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  наблюдаются усложнение спектра и ухудшение квазилинейчатой структуры. Вместе с тем в случае тетрагидропорфина (бактериохлорина) в *n*-октане головной “мультиплет” перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  состоит из слабо уширенных квазилиний [13, 15]. Соответственно, для этого соединения удалось зарегистрировать “синюю” флуоресценцию с уровня  $S_2$  [13], что обусловлено его относительно большим временем жизни (это следует из малого уширения квазилиний).

Предприняв поиск флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$  у других тетрапирролов, мы пришли к выводу о необходимости экспериментального изучения сложной структуры  $0 \rightarrow 0$ -полосы  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода. В данном сообщении представлены результаты, полученные для тетраазапорфина ( $H_2TAP$ ), тетраазахлорина ( $H_2TAX$ ) и ди(*трет*-бутилбензо)барреленозамещенного тетраазахлорина ( $H_2TAX^t$ ):



КЛС  $H_2TAP$  исследовались в [18, 19] (при 77 К) и [20] (при 5 К и лазерном возбуждении), КЛС  $H_2TAX$  — в работе [21]. Данные о фотофизике  $H_2TAX^t$  и результаты квантово-химических расчетов молекул  $H_2TAP$  и его гидропроизводных содержатся в работах [22—24].

В работах [19, 21] дана интерпретация КЛС флуоресценции  $H_2TAP$  и  $H_2TAX$  соответственно на основании расчета четных плоских нормальных колебаний в основном электронном состоянии  $S_0$  с использованием эмпирического силового поля. Позднее для расчета колебаний молекулы  $H_2TAP$  был применен квантово-химический метод функционала плотности, причем рассчитывались также неплоские колебания [25, 26]. Расчет нечетных колебаний [25] позволил интерпретировать ИК спектры  $H_2TAP$ , а расчет четных плоских колебаний [26] дал согласующиеся с данными [19] результаты, которые аналогичным образом использованы для анализа экспериментальных спектров  $H_2TAP$  — КЛС [18, 19] и резонансного КР [27].

**Методика эксперимента.** Исследуемые соединения синтезированы по методикам, описанным в [28, 29], а их химические структуры приведены выше. Используемые органические растворители были предварительно очищены путем неоднократной перегонки и осушены.

Спектры поглощения получены на спектрофотометре Cary 500 Scan (Varian, USA); КЛС флуоресценции и возбуждения флуоресценции зарегистрированы при 77 К на спектральной установке, собранной на базе двух монохроматоров и системы регистрации, работающей в режиме счета фотонов. Для возбуждения флуоресценции использовалось выделенное монохроматором излучение ксеноновой лампы.

**Результаты и их обсуждение.** Характерный электронный спектр поглощения  $H_2TAP$  в видимой области (рис. 1, кривая 1) можно рассматривать как результат снятия квазизапрета переходов  $S_1 \leftarrow S_0$  ( $Q_x \leftarrow G$ ) и  $S_2 \leftarrow S_0$  ( $Q_y \leftarrow G$ ) при замене метиновых мостиков в молекуле  $H_2P$  азотными вследствие повышения электроотрицательности мостиковых атомов ( $\pi$ -центров). При этом уменьшаются интервал  $Q_y - Q_x$  (от 3000 до 2100  $cm^{-1}$  для растворов в бензоле) и интенсивность вибронных полос  $Q_x(0,1)$  и  $Q_y(0,1)$ , которые у  $H_2P$  являются колебательно-индуцированными (см., например, [3]). Интересно, что в *n*-октане, по нашим данным (рис. 1), интервал  $Q_y - Q_x$  у  $H_2TAP$  несколько больше (2350  $cm^{-1}$ ).

Область 1-го электронного перехода в спектре поглощения  $H_2TAP$  приближенно зеркально симметрична спектру флуоресценции в случае как диффузных спектров растворов при комнатной температуре,

так и КЛС. На рис. 2 (кривая 1) показан головной “мультиплет” КЛС флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAP}$  в *n*-октане при 77 К, представляющий собой практически “дублет” (611.4 и 613.4 нм), который резонансно совпадает с “дублетом” КЛС поглощения. По аналогии с  $\text{H}_2\text{P}$  и другими его производными можно полагать, что эти компоненты принадлежат ТПЦ, у которых плоскость макроцикла располагается параллельно цепям *n*-алкана. Перегиб, заметный на длинноволновой стороне квазилинии 613.4 нм, по-видимому, принадлежит ТПЦ, у которых плоскость макроцикла располагается приблизительно перпендикулярно цепям *n*-алкана. Будем обозначать коротковолновый ТПЦ ( $\lambda_{00} = 611.4$  нм) как ТПЦ1, а длинноволновый ( $\lambda_{00} = 613.4$  нм) — ТПЦ2.

На рис. 2 представлены измеренные при селективной регистрации спектры возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAP}$  в области 2-го электронного перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  для ТПЦ1 (кривая 2) и ТПЦ2 (кривая 3). При селективной регистрации флуоресценции “мультиплетная” структура КЛС поглощения исчезает, т. е. каждому вибронному переходу с поглощением света соответствует одна квазилиния в спектре возбуждения. Видно, что в области полосы  $Q_y(0,0)$  в обоих случаях вместо одной квазилинии (как для  $Q_x(0,0)$ -полосы) наблюдается “конгломерат” уширенных квазилиний. Аналогичная картина получена в [20] при 5 К. При более низкой температуре квазилинии несколько уже и их число больше, однако, как отмечалось в [19], методика измерений в [20] дает некоторое количество ложных пиков в спектре возбуждения, что требует определенной осторожности при анализе. В работе [20] также показано, что в более коротковолновой области качественно наблюдаются повторения головных “конгломератов” с частотами колебаний 711, 972, 1248 и 1422 ( $711 \times 2$ )  $\text{см}^{-1}$ . Первые две частоты находят соответствие в спектрах флуоресценции и  $S_1 \leftarrow S_0$ -поглощения, но эти колебания не являются наиболее активными. В данной области могут проявляться также обертоны и составные частоты колебаний в состоянии  $S_1$ .

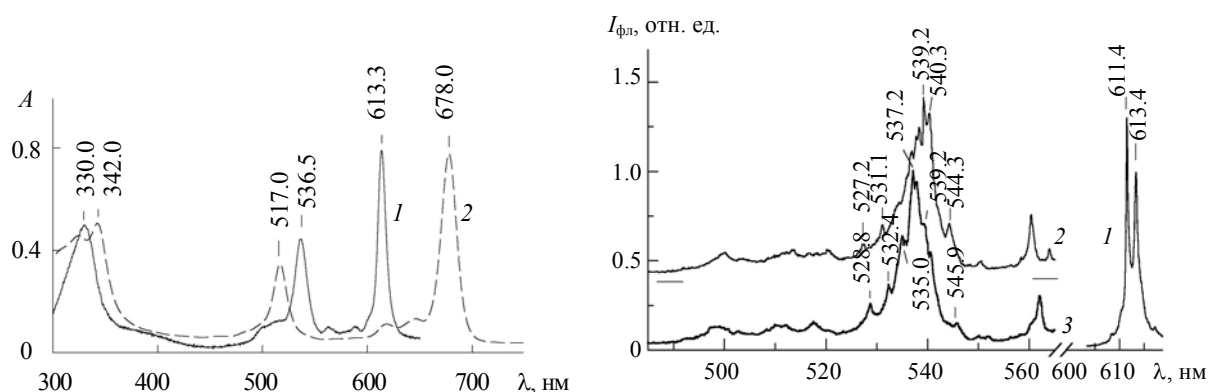


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{H}_2\text{TAP}$  (1) в *n*-октане и  $\text{H}_2\text{TAX}$  (2) в смеси хлороформ—метанол (6:1) при 300 К

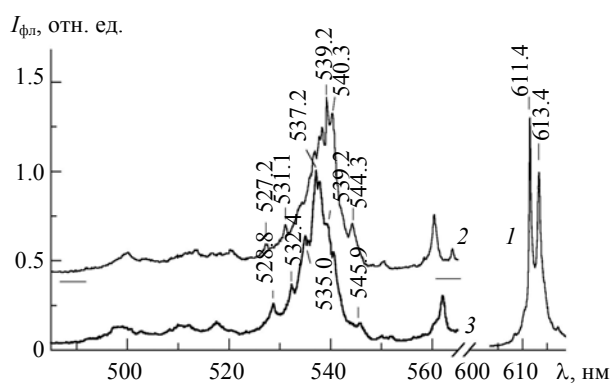


Рис. 2. Головной “мультиплет” КЛС флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAP}$  (1) ( $\lambda_{\text{возб}} = 539.5$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 2.4$  нм) и КЛС возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAP}$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 611.4$  нм (2) и  $\lambda_{\text{рег}} = 613.4$  нм (3) в *n*-октане при 77 К

Возможны две причины возникновения наблюдаемой структуры в области 0—0-перехода  $S_2 \leftarrow S_0$ : 1) для некоторых низкочастотных колебаний (псевдолокальных) потенциальные кривые (гиперповерхности) состояния  $S_2$  могут быть сдвинуты относительно основного состояния (тогда контур 0—0-полосы  $S_2 \leftarrow S_0$ -поглощения будет огибающей франк-кондоновской прогрессии); 2) чисто электронное состояние  $S_2$  (которому соответствует уровень нулевых колебаний) может смешиваться с вибронными состояниями подходящей симметрии, принадлежащими электронному состоянию  $S_1$ . Обычно в таких случаях говорят о квантово-механическом взаимодействии состояний или уровней.

Мы попытались выяснить закономерности в частотных интервалах между компонентами структуры полос  $Q_y(0,0)$  в КЛС возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAP}$  и их интенсивностях, но не нашли устойчивых признаков франк-кондоновского проявления низкочастотных колебаний. Первый вариант объяснения вызывает возражение также потому, что состояния  $Q_y$  и  $Q_x$  близки по электронной структуре, а  $Q_x(0,0)$ -полоса при переходе к КЛС дает узкие квазилинии головного “мультиплета”, как описано выше. Кроме того, квазилинии 544.3 и 527.2 нм (ТПЦ1), а также 545.9 и 528.8 нм (ТПЦ2), отстоящие от 0—0-перехода на  $\sim 2017$  и  $\sim 2610$   $\text{см}^{-1}$ , имеют заметную интенсивность, хотя эти частоты и не соответствуют комбинациям частот колебаний, наиболее активных в 1-м электронном переходе. Можно утверждать, что такие вибронные уровни взаимодействуют с расположенным между ними электронным уровнем  $S_2$  ( $Q_y$ ). Тем более это должно быть справедливым для более близких к этому электронному уровню вибронных уровней, принадлежащих состоянию  $S_1$ .

Таким образом, второе объяснение представляется правильным. При анализе вибронных взаимодействий следует иметь в виду, во-первых, что фундаментальные частоты колебаний, активных в электронных спектрах поглощения и флуоресценции (зеркально симметричных), не превышают  $1560 \text{ см}^{-1}$  и, следовательно, в интервал  $2000\text{—}2650 \text{ см}^{-1}$  попадают составные частоты, из которых наиболее актуальны комбинации двух частот. Во-вторых, эти комбинации должны включать колебание симметрии  $B_{1g}$ , чтобы симметрия результирующего вибронного состояния была  $B_{2u}$ , как у чисто электронного  $Q_y$ -состояния (симметрия  $Q_x$ -состояния ( $S_1$ ) —  $B_{3u}$ ,  $B_{3u} \times B_{1g} = B_{2u}$ ). Необходимо отметить, что в [20] вибрационный анализ в области  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода выполнен без учета симметрии колебаний и сдвигов уровней при перемешивании состояний.

Энергии перемешивающихся состояний невозможно определить без теоретического анализа, и мы отложим эту задачу. Однако можно утверждать, что для мало усиленных квазилиний сдвиги относительно исходных составных частот должны быть незначительными. Рассмотрим приведенный выше пример двух частот ( $2017$  и  $2610 \text{ см}^{-1}$ ) подробнее. Соответствующие квазилинии имеют интенсивности, указывающие на квазирезонансный характер взаимодействий. Как следует из спектров возбуждения, интервал  $S_2 \leftarrow S_1$ , который можно оценить по максимуму системы полос в области  $Q_y(0,0)$ -полосы и положению головной квазилинии  $Q_x(0,0)$ , для ТПЦ1 значительно меньше (на  $\sim 130 \text{ см}^{-1}$ ), чем для ТПЦ2. Приближение уровня  $S_2$  к вибронному уровню  $2017 \text{ см}^{-1}$  у ТПЦ1 усиливает вибронный переход в поглощении, а переход  $2610 \text{ см}^{-1}$ , наоборот, усилен у ТПЦ2. Такое поведение — еще один довод в пользу предлагаемого объяснения структуры полосы  $Q_y(0,0)$  в КЛС  $\text{H}_2\text{ТАП}$ .

Сопоставление частот  $2017$  и  $2610 \text{ см}^{-1}$  с комбинациями частот  $A_g$ - и  $B_{1g}$ -колебаний по данным [19, 26, 27] показало, что колебание  $1295 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) может давать подходящие составные частоты;  $1295 + 725 = 2020 \text{ (см}^{-1}\text{)}$ ;  $1295 + 1316 = 2611 \text{ (см}^{-1}\text{)}$ , а также возможна комбинация  $1205(B_{1g}) + 1409(A_g) = 2614 \text{ (см}^{-1}\text{)}$ . При этом следует иметь в виду, что данные о колебательных частотах в  $S_1$ -состоянии неполные и приходится использовать частоты  $S_0$ -состояния, которые несколько выше. Аналогичный подход к составной частоте  $2472 \text{ см}^{-1}$  (ТПЦ1 —  $531.1 \text{ нм}$ , ТПЦ2 —  $532.4 \text{ нм}$ ) показывает, что возможна комбинация  $1485(B_{1g}) + 987(A_g)$ . Здесь мы учитываем значительное понижение частоты  $1542 \text{ см}^{-1}$  основного электронного состояния при переходе в возбужденное состояние  $S_1$  [19, 20]. Менее вероятно комбинация  $1150(B_{1g}) + 1316(A_g)$ .

Попытка обнаружить флуоресценцию  $S_2 \rightarrow S_0$   $\text{H}_2\text{ТАП}$  не увенчалась успехом. Увеличение чувствительности спектральной установки более чем на три порядка по сравнению с условиями записи КЛС  $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции (возбуждение в области полосы поглощения при  $330 \text{ нм}$ ) не позволило зарегистрировать искомое свечение. Вероятнее всего, его отсутствие связано с неадиабатическим взаимодействием электронного и колебательного движений, которое приводит к быстрому размену электронной энергии  $S_2$ -состояния на энергию колебаний ядер в  $S_1$ -состоянии, т. е. большому значению вероятности внутренней конверсии  $k_{S_2S_1}$ . В результате процесс безызлучательной внутренней конверсии полностью подавляет процесс испускания квантов света с вероятностью  $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Аналогичное исследование выполнено для  $\text{H}_2\text{TAX}$  и  $\text{H}_2\text{TAX}^\dagger$ . На рис. 1 (кривая 2) приведен спектр поглощения  $\text{H}_2\text{TAX}$  при комнатной температуре. В интересующей нас видимой области изменения спектра поглощения при гидрировании пиррольного кольца в молекуле  $\text{H}_2\text{ТАП}$  сводятся к батохромному сдвигу длинноволновой полосы  $Q_x(0,0)$  и гипсохромному сдвигу полосы  $Q_y(0,0)$ . При этом, как показывают данные о коэффициентах экстинкции [28], интенсивность полосы  $Q_x(0,0)$  сохраняется, а интенсивность полосы  $Q_y(0,0)$  понижается. В результате сдвигов интервал  $Q_y \leftarrow Q_x$  возрастает от  $\sim 2100$  до  $\sim 4600 \text{ см}^{-1}$  [28]. Электронный спектр поглощения  $\text{H}_2\text{TAX}^\dagger$  отличается от  $\text{H}_2\text{TAX}$  небольшим гипсохромным сдвигом полос [29], т. е. влияние ди(*трет*-бутилбензо)барреленового фрагмента на электронную структуру тетразахааринового макроцикла незначительно.

Подобно  $\text{H}_2\text{ТАП}$ ,  $\text{H}_2\text{TAX}$  имеет практически “дублетную” структуру КЛС [21]; по аналогии обозначим соответствующие типы центров ТПЦ1' и ТПЦ2'. На рис. 3, а (кривая 1) показан головной “дублет” КЛС флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAX}$ , а на рис. 3, б (кривая 1) — КЛС возбуждения флуоресценции в области перехода  $S_1 \leftarrow S_0$  при селективной регистрации ТПЦ1' ( $\lambda_{00} = 675.1 \text{ нм}$ ). Из рис. 3, в видно, что в области  $Q_y(0,0)$ -полосы в КЛС возбуждения флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAX}$  для ТПЦ2' ( $\lambda_{00} = 676.6 \text{ нм}$ , кривая 1') наблюдается бесструктурная, слегка асимметричная полоса, а для ТПЦ1' (кривая 2') — слабо структурированная полоса с двумя близкими ( $513.7$  и  $514.3 \text{ нм}$ ) и слабо разрешенными пиками (воспроизводимыми). Мы интерпретируем это как проявление двух эффектов — ослабления вибронных взаимодействий по сравнению с  $\text{H}_2\text{ТАП}$  и уширения отдельных квазилиний перехода  $S_2 \leftarrow S_0$ .

Уширение квазилиний 2-го электронного перехода по отношению к 1-му электронному переходу проявляется и у  $\text{H}_2\text{ТАП}$ , но у  $\text{H}_2\text{TAX}$  оно сильнее. Возможны две причины такого уширения: некорреляция энергии  $S_1$ - и  $S_2$ -состояний в условиях многоцентровости и сокращение времени жизни взаимодейст-

вующих уровней. Первый фактор может иметь место, если разброс параметров в пределах одного типа центров влияет на величину  $S_2$ — $S_1$ -интервала. Если указанной некорреляции нет, то неоднородное уширение квазилиний  $Q_x(0,0)$  и  $Q_y(0,0)$  будет одинаковым. Однако у  $H_2TAX$  различие этого интервала у ТПЦ1' и ТПЦ2' меньше, чем у  $H_2TAP$ :  $\sim 70 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\sim 130 \text{ см}^{-1}$  (при оценке для ТПЦ1' бралось среднее значение частот двух пиков). Можно предполагать, что чувствительность  $S_2$ — $S_1$ -интервала  $H_2TAX$  к воздействию внешней среды меньше и, вероятно, этот фактор у него слабее.

С другой стороны, поиск коротковолновой флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$   $H_2TAX$  не дал положительного результата. Это означает, что время жизни уровней, отвечающих за полосу  $Q_y(0,0)$ , очень мало, что должно приводить к заметному однородному уширению данных уровней, т. е. второй фактор уширения, по видимому, превалирует.

Таким образом, мы приходим к выводу, что полоса  $Q_y$   $H_2TAX$  имеет скрытую структуру, но вибронные взаимодействия слабее, чем у  $H_2TAP$  (малые сдвиги исходных уровней), а уширения отдельных компонент больше. Два пика этой полосы у ТПЦ1' — слабое проявление вибронного аналога резонанса Ферми (термин Г.Герцберга [30]). Ослабление вибронного взаимодействия связано с большим  $S_2$ — $S_1$ -интервалом посредством уменьшения франк-кондоновских факторов.

Возникает вопрос: почему ослабление вибронных взаимодействий в состоянии  $S_2$  молекулы  $H_2TAX$  (по отношению к  $H_2TAP$ ) не сопровождается ростом времени жизни этого состояния? Дело в том, что вероятность внутренней конверсии  $S_2 \rightsquigarrow S_1$  также определяется неадиабатическими вибронными взаимодействиями. Кроме того, спектр поглощения  $H_2TAX$  имеет сходство со спектром бактериохлорина, у которого, как отмечено выше, квазилинии в области перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  достаточно узкие и наблюдается флуоресценция  $S_2 \rightarrow S_0$ .

Мы полагаем, что акцептирующие и промотирующие колебания, участвующие в процессе внутренней конверсии  $S_2 \rightsquigarrow S_1$ , не идентичны тем, которые активны в вибронных взаимодействиях, проявляющихся в структурировании полосы  $Q_y$ . Что касается отличия от бактериохлорина, у которого, впрочем,  $S_2$ — $S_1$ -интервал все же больше ( $6600 \text{ см}^{-1}$ ), то наличие в молекулах  $H_2TAX$  и  $H_2TAP$  азотных мостиков, возможно, усиливает активность колебаний во внутренней конверсии. Вероятно также, что через азотные мостики усиливается взаимодействие возбужденных молекул с внешней средой (межмолекулярные взаимодействия).

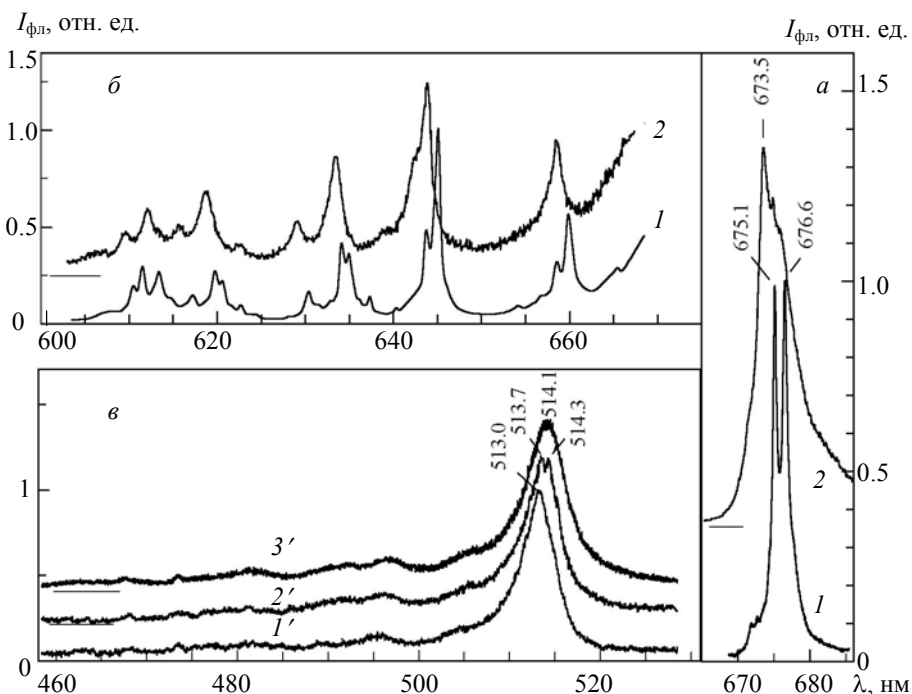


Рис. 3. Головные “мультиплеты” КЛС флуоресценции (а) (широкополосное возбуждение в области 350—400 нм, 1 —  $H_2TAX$ , 2 —  $H_2TAX^t$ ) и КЛС возбуждения флуоресценции для области  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода (б) и  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода (в)  $H_2TAX$  ( $\lambda_{\text{пер}} = 675.1$  (1, 2') и 676.6 нм (1')) и  $H_2TAX^t$  ( $\lambda_{\text{пер}} = 673.5$  нм (2, 3')) в *n*-октано при 77 К

На рис. 3 представлены также спектральные данные для  $H_2TAX^t$ . Исходя из довольно симметричной структуры соединения, мы надеялись получить КЛС. Частично это подтвердилось. Из рис. 3, а (кривая 2)

видно, что головной “мультиплет” проявляется, но его структура разрешена плохо. Не исключено, что при гелиевых температурах и в более высоких  $n$ -алканах можно получить КЛС высокого качества (но с большим числом компонент в “мультиплетах”). Сравнение селективно регистрируемых спектров возбуждения для  $\text{H}_2\text{TAX}$  и  $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$  (в области перехода  $S_1 \leftarrow S_0$ , рис. 3, б) показывает, что полуширина полос у последнего незначительно превышает полуширину квазилиний  $\text{H}_2\text{TAX}$ .

Полоса  $Q_3(0,0)$  (переход  $S_2 \leftarrow S_0$ ) у  $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$  в  $n$ -октане при 77 К (рис. 3, в, кривая 3) имеет симметричный контур без следов структуры. Ясно, что вследствие большой диффузности компонент вибронные взаимодействия, подобные имеющим место у  $\text{H}_2\text{TAX}$ , усреднены. Поиск коротковолновой  $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции  $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$ , как и в случае  $\text{H}_2\text{TAP}$  и  $\text{H}_2\text{TAX}$ , не дал положительного результата.

**Заключение.** Изучено изменение структуры 0—0-полосы электронного перехода  $S_2 \leftarrow S_0$  в КЛС поглощения ( $n$ -октан, 77 К) в ряду соединений  $\text{H}_2\text{TAP}$ — $\text{H}_2\text{TAX}$ — $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$ . Соединения  $\text{H}_2\text{TAP}$  и  $\text{H}_2\text{TAX}$  имеют практически “дублетные” КЛС флуоресценции и поглощения в канале  $S_1 \leftrightarrow S_0$ , а  $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$  при 77 К имеет плохо разрешенный синглетный “мультиплет” флуоресценции. Спектры поглощения измерялись как спектры возбуждения при селективной регистрации одной из компонент “мультиплета” флуоресценции. В области  $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода у  $\text{H}_2\text{TAP}$  наблюдается сложная структура интенсивной 0—0-полосы, существенно различная для двух типов примесных центров, ответственных за указанные выше “дублеты”. Причина возникновения этой структуры — взаимодействие чисто электронного состояния  $S_2$  с вибронными состояниями  $S_1$ , а не франк-кондоновское проявление низкочастотных колебаний. У  $\text{H}_2\text{TAX}$  структура 0—0-полосы  $S_2 \leftarrow S_0$  проявляется слабо, что объясняется большой величиной  $S_2 \rightarrow S_1$ -интервала. У  $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$  она отсутствует. Осуществлен поиск коротковолновой флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$ . Во всех случаях результат отрицательный. Обсуждаются причины отличия свойств исследованных соединений от бактериохлорина, у которого такая флуоресценция ранее была обнаружена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф01-149).

- [1] Л.А.Климова. *Опт. и спектр.*, **15** (1963) 344—356
- [2] D.S.McClure. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1668—1675
- [3] К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин, С.Ф.Шкирман. *Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния*, Минск (1985)
- [4] А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Т.Ф.Качура. *Докл. АН СССР*, **161** (1965) 1313—1316
- [5] К.Н.Соловьев, И.Е.Залесский, В.Н.Котло, С.Ф.Шкирман. *Письма в ЖЭТФ*, **17** (1973) 463—466
- [6] И.Е.Залесский, В.Н.Котло, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Опт. и спектр.*, **38** (1975) 917—924
- [7] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, Ю.И.Татульченко. *Опт. и спектр.*, **73** (1992) 686—693
- [8] Г.А.Загуста, С.Ф.Шкирман, С.М.Арабей, В.Н.Котло. В сб. “Спектроскопия атомов и молекул в различных агрегатных состояниях”, под ред. В. Н. Котло, Минск (1986) 10—22
- [9] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, Т.Ф.Качура. *Опт. и спектр.*, **65** (1988) 354—358
- [10] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Т.Ф.Качура. *Журн. прикл. спектр.*, **50** (1989) 954—960
- [11] С.М.Арабей, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Г.Д.Егорова. *Журн. прикл. спектр.*, **52** (1990) 586—592
- [12] В.Н.Котло, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, И.Е.Залесский. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук*, № 3 (1974) 99—107
- [13] С.М.Арабей, Г.Д.Егорова, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Опт. и спектр.*, **59** (1985) 489—491
- [14] С.М.Арабей, Г.Д.Егорова, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. *Журн. прикл. спектр.*, **44** (1986) 117—123
- [15] С.М.Арабей, Г.Д.Егорова, С.Ф.Шкирман. *Журн. прикл. спектр.*, **45** (1986) 239—245
- [16] С.М.Арабей. *Журн. прикл. спектр.*, **57** (1992) 56—61
- [17] С.Ф.Шкирман, Н.А.Соколов, В.К.Константинова, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **68** (2001) 315—318
- [18] С.Ф.Шкирман, К.Н.Соловьев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **29** (1965) 1378—1381
- [19] Л.Л.Гладков, С.Ф.Шкирман, В.К.Константинова, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **67** (2000) 551—556
- [20] W.-J.Huang, S.Salman, G.Jean-Charles, E.Van Riper, L.W.Johnson. *Spectrochim. Acta*, **52A** (1996) 157—168
- [21] Л.Л.Гладков, С.Ф.Шкирман, В.К.Константинова, Е.А.Макарова, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **69** (2002) 707—711
- [22] И.К.Шушкевич, П.П.Першукевич, Е.А.Макарова, К.Н.Соловьев. *Журн. прикл. спектр.*, **68** (2001) 669—672
- [23] H.Miwa, E.A.Makarova, K.Ishii, E.A.Lukyants, N.Kobayashi. *Chem. Eur. J.*, **8** (2002) 1082—1090
- [24] V.A.Kuzmitsky, E.A.Makarova, P.P.Pershukevich, I.K.Shushkevich, K.N.Solovyov, V.B.Tusov. *Chem. Phys. (in press)*
- [25] К.В.Березин, В.В.Нечаев. *Журн. прикл. спектр.*, **70** (2003) 182—188
- [26] К.В.Березин, В.В.Нечаев. *Журн. прикл. спектр.*, **70** (2003) 309—314
- [27] Л.Л.Гладков, Г.Д.Егорова, Н.М.Ксенофонтова, А.С.Старухин. *Тр. III конф. по лазерной физике и спектроскопии*, Минск (1977) 249—252
- [28] Е.А.Макарова, Г.В.Королева, Е.А.Лукьянец. *ЖОХ*, **69** (1999) 1356—1361
- [29] E.A.Makarova, G.V.Korolyova, O.L.Tok, E.A.Lukyants. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **4** (2000) 525—531
- [30] Г.Герцберг. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, Москва (1969) 70