

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРААЗАПОРФИНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТРИЦАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

С. Henchy¹, J.G. McCaffrey¹, С.М. Арабей², Т.А. Павич³,
J.-P. Galaup⁴, N. Shafizadeh⁵, С. Crépin⁵

¹Department of Chemistry, National University of Ireland, Maynooth, Ireland

²Белорусский государственный аграрный технический университет,
Минск, Беларусь

³Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴Laboratoire Aimé Cotton, CNRS & Université Paris-Sud 11, Orsay, France

⁵Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS & Université Paris-Sud 11,
Orsay, France

Два класса соединений – порфирины и фталоцианины – в настоящее время являются объектами многочисленных фундаментальных исследований, находя при этом ряд практических применений [1]. Целью представленных исследований явилось изучение способности молекул свободного основания мезо-тетраазапорфина ($H_2TA\bar{P}$), изолированных в низкотемпературных матрицах молекулярного азота, неона и аргона, к фотоиндуцированным превращениям, используя метод выжигания спектральных провалов в контуре $Q_x(0-0)$ -полосы поглощения примесной молекулы. Известно, что такие фотопревращения обусловлены NH-таутомерией, как следствие перемещения двух центральных атомов водорода к противоположной паре атомов азота (см. структуру $H_2TA\bar{P}$ на рисунке 1). Кроме того, используемые кристаллические (молекулярная (N_2) и атомные (Ne и Ar)) матрицы, по своим свойствам близки к системам Шпольского [2], что позволило выполнить вибрационный анализ для основного S_0 - и возбужденного S_1 -состояний.

Спектральные исследования показали, что в используемых низкотемпературных матрицах (8 K) полосы поглощения $H_2TA\bar{P}$ уширены неоднородно, создавая тем самым необходимые условия для селективного лазерного выжигания спектральных провалов. Методика выжигания спектральных провалов и используемое оборудование подробно описаны в [3]. Спектральные провалы, изображенные на рисунке (кривые 2 и 3), были получены путем вычитания исходного спектра поглощения из спектра, зарегистрированного после выжигания. На рисунке изображены также $Q_x(0-0)$ -полоса поглощения $H_2TA\bar{P}$ в трех матрицах (кривые 1) для идентификации взаимосвязанных молекулярных центров. В работе отмечена высокая эффективность фотопревращений молекул $H_2TA\bar{P}$, что

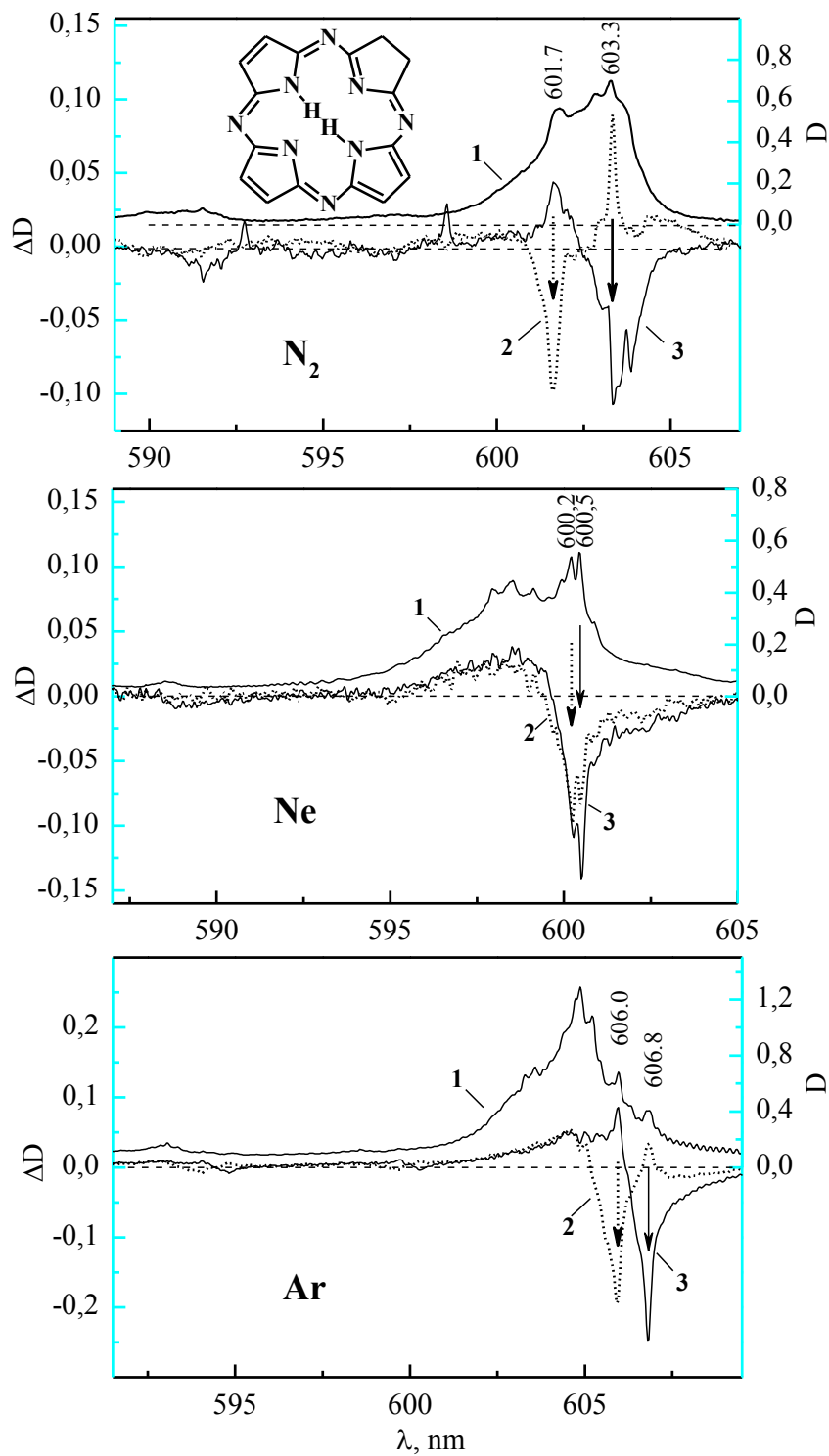


Рисунок – Спектральные провалы (2, 3), выжженные в $Q_x(0-0)$ -полосе поглощения (1) H₂TAP в твердотельных матрицах N₂, Ne и Ar при 8 К

подтверждает «фотохимический» механизм, основанный на NH-таутомерии свободного основания порфирина. Спектральные изменения выжигаемых примесных центров и образуемых фотопродуктов H₂ТАП существенно зависят от способа внедрения примесных молекул в кристаллическую структуру каждой из трех прозрачных матриц.

Эксперименты показали сложные корреляции между спектральными центрами H₂ТАП, связанными фотопревращениями. Причиной этого является большое количество примесных центров, образуемых в каждой из матриц и, как следствие, переналожение интенсивных спектральных линий в области Q_x(0–0)-полосы поглощения. В большинстве случаев такая ситуация приводит к одновременному выжиганию центров, спектральные положения бесфононных линий которых очень близки. Для трех низкотемпературных матриц анализ формы образуемых провалов выполнен с учетом поглощения возникающего фотопродукта, которое может проявляться в области фононной и/или «псевдофонной» полос выжигания. На рисунке в качестве примера для каждой из использованных матриц изображены спектральные провалы в Q_x(0–0)-полосе поглощения, которые образуются при лазерном возбуждении каждого из двух взаимосвязанных примесных центров H₂ТАП (свидетельство наличия обратимого процесса выжигания). Примечательно и то, что в области электронно-колебательных Q_x(0–1)-полос поглощения (на рисунке изображена лишь область между 588 нм и 593 нм) также проявляются спектральные провалы и антипровалы при лазерном возбуждении в Q_x(0–0)-полосу, что можно использовать для определения частот нормальных колебаний в S₁-состоянии.

Литература

1. Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices / D. Wöhrle [et al.] // *Macroheterocycles* – 2012. – V.5, No.3. – P.191-202.
2. Проявление вибронного аналога резонанса Ферми в квазилинейчатых спектрах порфиринов: Эксперимент и теоретический анализ / С.М. Арабей [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2007. – Т.102, №5. – С.757-769.
3. Electronic spectroscopy, stimulated emission and persistent spectral hole-burning of cryogenic nitrogen matrices doped with tetrabenzoporphin / S.M. Arabei [et al.] // *Low Temperature Physics* – 2012. – V.38, No.8. – P.917-922.