

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.34/35+539.19

ПРОЯВЛЕНИЕ ВИБРОННОГО АНАЛОГА РЕЗОНАНСА ФЕРМИ В КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРАХ ПОРФИРИНОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2007 г. С. М. Арабей, В. А. Кузьмицкий, К. Н. Соловьев

Институт молекулярной и атомной физики НАН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: solovyov@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 23.08.2006 г.

Для двух порфиринов, *мезо*-тетраазапорфина и *мезо*-тетрапропилпорфина, внедренных в матрицу *n*-октана, для области электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ зарегистрированы квазилинейчатые низкотемпературные (4.2 К) спектры возбуждения флуоресценции. Их характерной особенностью является то, что вместо одной квазилинии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ наблюдается “конгломерат” квазилиний – структурированная сложная полоса, причем распределение интенсивностей для двух главных типов примесных центров существенно отличается друг от друга. Возникновение этих конгломератов интерпретировано как результат неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия вибронных состояний S_2 и S_1 (сложный вибронный аналог резонанса Ферми). Определенные из разложения сложных конгломератов частоты и интенсивности отдельных переходов служили исходными данными для решения обратной спектроскопической задачи – нахождения невозмущенных электронных и колебательных уровней энергии состояний, участвующих в резонансе, и матричных элементов электронно-колебательного взаимодействия между ними. Ее решение получено с помощью алгебраического метода, развитого ранее. Найдено, что энергетические интервалы между электронными уровнями S_2 и S_1 у двух главных типов примесных центров, образуемых молекулами данного порфирина в кристаллической матрице, существенно различаются ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$). В то же время энергии невозмущенных колебательных состояний электронного уровня S_1 , участвующих в резонансе, для этих двух типов примесных центров очень близки друг другу.

PACS: 33.50.Dq

ВВЕДЕНИЕ

Изучение колебательной структуры возбужденных электронных состояний молекул, а следовательно, и других свойств этих состояний существенно осложняется эффектами неадиабатического электронно-колебательного (вибронного) “взаимодействия” между ними, что может быть названо вибронным аналогом резонанса Ферми [1]. В результате его проявления в спектре поглощения высокого разрешения вместо одной линии электронного перехода $S_0 \rightarrow S_n$ ($n \geq 2$) наблюдается “конгломерат” (квази)линий. Характерной особенностью таких конгломератов является нерегулярность частот и распределения интенсивностей, в противоположность тому, что можно было бы ожидать в случае франк-кондоновского механизма возбуждения низкочастотных колебаний. Расшифровка таких спектров невозможна без теоретического анализа, который, однако, затрудняется отсутствием сведений о параметрах вибронного взаимодействия. В принципе такие параметры можно было бы рассчитывать методами квантовой химии, однако это чрезвычайно сложная задача, которая требует высокой точности расчета электронных и колебательных состояний метода-

ми *ab initio*. В настоящее время проведение таких расчетов не представляется возможным. С другой стороны, сами по себе спектральные данные могут быть основой для извлечения из них характеристик вибронного взаимодействия.

Наиболее подробно вопрос о вибронном взаимодействии возбужденных состояний изучен для синглетных состояний S_2 и S_1 молекулы нафталина и его дейтерированного производного в матрицах дурола и *para*-ксилола [2, 3]. В области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ наблюдается не менее 50 компонент сложного конгломерата линий. Аналогичный, но несколько менее ярко выраженный эффект имеет место для колебательного повторения с возбуждением одного из полносимметричных колебаний. Наблюдаемый сложный резонанс был предметом теоретического анализа в работах [3, 4], однако результаты этих двух работ не согласуются количественно по полученным параметрам вибронного взаимодействия (различия на порядок величины) и по их трактовке. В работе [3] утверждается, что имеет место герцберг-теллеровский механизм вибронного взаимодействия (т.е. используется адиабатическое приближение), а в работе [4] рассматриваемый эф-

фekt связывается с неадиабатичностью, что представляется естественным. Анализ экспериментальных данных проводился итерационным методом проб и ошибок [3, 4], но дополнительно в работе [4] на базе метода функции Грина принималась во внимание ширина невозмущенных уровней.

Другим примером проявления сложных вибронных взаимодействий могут служить спектральные особенности у ряда молекул класса тетрапирролов. Здесь можно отметить, что этот класс соединений представляет существенный интерес для решения ряда научных и практических задач (см., например, [5–8] и цитированную там литературу). В частности, в исследованиях методом низкотемпературных квазилинейчатых спектров (КЛС) молекул в матрицах *n*-алканов получен обширный материал по колебательной структуре электронных состояний S_0 и S_1 . При переходе к более высоким возбужденным электронным состояниям обнаружены признаки проявления вибронного взаимодействия состояний S_2 и S_1 . Так, в работе [9] в селективно регистрируемых спектрах возбуждения флуоресценции фталоцианина для одного из двух главных типов примесных центров (сайтов) в кристаллических матрицах было обнаружено расщепление квазилинии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ на две компоненты, что было интерпретировано как вибронный аналог резонанса Ферми. Подтверждение этого предположения было получено путем дейтерирования молекул фталоцианина [10] – эффект оказался чувствительным к дейтерированию и периферии, и центра молекулы. В работе [11] получены КЛС возбуждения флуоресценции *мезо*-тетраазапорфина (H_2 ТАП) в *n*-октане при 5 К и селективной регистрации для двух главных сайтов и показана сложность спектральной картины в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$. В работе [12] аналогичные данные получены при 77 К (естественно, с худшим спектральным разрешением), а в настоящей работе – при 4.2 К.

Для анализа экспериментальных данных о сложных резонансах типа Ферми один из авторов настоящей работы (В.А.К.) разработал новый метод определения матричных элементов вибронного взаимодействия и энергий невозмущенных состояний [13]. В данной работе для двух производных порфина – H_2 ТАП и *мезо*-тетрапропилпорфина (H_2 ТПП) – получены КЛС возбуждения флуоресценции в области перехода $S_0 \rightarrow S_2$ при регистрации свечения отдельных сайтов и при 4.2 К. С помощью указанного метода для систем полос двух главных сайтов каждого порфина определены энергии нулевого уровня состояния S_2 и колебательных подуровней состояния S_1 , а также матричные элементы вибронного взаимодействия.

Необходимо отметить, что сложные резонансы типа резонанса Ферми проявляются не только в оптических электронных спектрах, но и в других разделах физики, в частности в колебательных спектрах больших многоатомных молекул [14], в динамике фотоионизации [15]. Проблема неадиабатической связи электронного и колебательного движений также тесно связана с теорией безызлучательных переходов в молекулярных системах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порфирин H_2 ТАП был синтезирован по [16] и предоставлен Е.А. Макаровой (НИОПИК, Москва, Россия), H_2 ТПП был синтезирован ранее в ИМАФ НАН Белоруссии Г.Д. Егоровой по методике [17] и дополнительно очищен хроматографией на колонке силикагель–окись алюминия–силикагель (элюент – хлороформ).

Измерения КЛС флуоресценции и возбуждения флуоресценции производились для замороженных растворов порфиринов в *n*-октане, т.е. для поликристаллических образцов при 4.2 К на спектрометрической установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров (опытного производства, двойной монохроматор на регистрации). Возбуждение флуоресценции осуществлялось излучением ксеноновой лампы ДКСШ-500, выделенным монохроматором. Регистрация флуоресценции производилась фотумножителем ФЭУ-79, работающим в одноэлектронном режиме, и электронной системой счета фотонов. Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США).

ТЕОРИЯ

Сущность результатов работы [13] может быть кратко изложена следующим образом.

Для описания резонансных вибронных взаимодействий, как и в [3, 4, 18], будем использовать действительную матрицу гамильтониана $n \times n$ в виде

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{V}^t \\ \mathbf{V} & A \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $A = \text{diag}\{a_i\}$ – диагональная матрица размерности $n-1$, \mathbf{V} – вектор размерности $n-1$, $\mathbf{V}^t = (b_1, b_2, \dots, b_{n-1})$, t – транспонирование. Здесь $a_{i-1} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle$ – энергии невозмущенных уровней, $b_{i-1} = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_i \rangle$ – матричные элементы неадиабатического вибронного взаимодействия, \hat{H} – гамильтониан молекулы. Считается, что неадиабатическая часть \hat{H} связывает вибронное состоя-

ние Φ_1 (например, электронно-колебательное состояние синглетного уровня S_2), энергия которого принята за начало отсчета, $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 0$), и вибронные состояния Φ_i ($i = 2, 3, \dots, n$) (например, электронно-колебательные состояния синглетного уровня S_1 , отвечающие фундаментальным или составным частотам нормальных колебаний).

Энергии e_k и волновые функции возмущенных состояний

$$\Psi_k = \sum_{l=1}^n C_{lk} \Phi_l$$

определяются через решения секулярной задачи

$$HC = CE,$$

где $E = \text{diag}\{e_k\}$, C – ортогональная матрица, $C^{-1} = C^t$.

Далее предполагается, что источником интенсивности переходов в результирующие состояния $\Phi_0 \rightarrow \Psi_k$ является только один переход $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ ($\Phi_0(S_0)$ – основное состояние). Из этого следует, что (нормированные) интенсивности I_k выражаются через элементы только первой строки матрицы C :

$$I_k = (C_{1k})^2, \quad \sum_{k=1}^n I_k = 1.$$

Наблюдаемые энергии переходов σ_k и их интенсивности I'_k связываются с теоретическими величинами следующим образом:

$$e_k = \sigma_k - g,$$

где $g = \sum_{k=1}^n I_k \sigma_k$ – “центр тяжести” анализируемого конгломерата, $I_k = I'_k / \sum_{j=1}^n I'_j$ – относительные интенсивности.

Обратная задача определения параметров вибронного взаимодействия b_i и энергий невозмущенных уровней a_i может быть сформулирована так: восстановить элементы b_i и a_i матрицы (1), считая, что e_k и I_k заданы экспериментальными значениями. Как уже отмечалось выше, для решения задачи такого рода в [3] применялся метод проб и ошибок, а в [4, 18] – метод функции Грина, причем критерием подгонки служило совпадение интенсивностей рассчитанного и наблюдаемого спектров.

В работе [13] найдено неитерационное решение поставленной задачи. Алгоритм ее решения состоит из двух этапов. На первом осуществляется преобразование подобия XEX^t ($X^{-1} = X^t$), в котором $X = C_0 C_1 \dots C_M$. Величины C_0, C_1, \dots, C_M – матрицы собственных векторов гамильтониана (1) частного

вида. При этом C_0 отвечает заимствованию интенсивности от исходного перехода $\Phi_0 \rightarrow \Phi_1$ только в два результирующих перехода: $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\lambda$, $\Psi^\lambda = \Phi_1(C_0)_{11} + \dots$ и $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\rho$, $\Psi^\rho = \Phi_1(C_0)_{1n} + \dots$, остальные $(C_0)_{1k} = 0$. Матрица H_0 строится из условия, чтобы интенсивности “левого” $I^\lambda = [(C_0)_{11}]^2$ и “правого” $I^\rho = [(C_0)_{1n}]^2$ переходов были равны суммарной интенсивности переходов, энергия которых меньше и больше центра тяжести переходов в наблюдаемом спектре. Матрице C_1 аналогичным образом соответствует дальнейшее расщепление переходов $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\lambda$ и $\Phi_0 \rightarrow \Psi^\rho$ так, что интенсивности $I^{\lambda\lambda}$ и $I^{\lambda\rho}$ “черпаются” только из I^λ , а интенсивности $I^{\rho\lambda}$ и $I^{\rho\rho}$ – из I^ρ . Процесс деления такого рода заканчивается за конечное число шагов M . В его конце $(X_{1k})^2 = I_k$, а результат преобразования подобия XEX^t равен

$$XEX^t = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{D}^t \\ \mathbf{D} & F \end{pmatrix},$$

где F – симметричная действительная матрица $(n-1)$ -го порядка, \mathbf{D} – вектор $(n-1)$ -го порядка, $\mathbf{D}^t = (d_1, d_2, \dots, d_{n-1})$.

Второй этап состоит в диагонализации матрицы F ,

$$FZ = Z \text{diag}\{a_i\},$$

что дает решение поставленной задачи: a_i – собственные значения F , а $b_i = \sum_{j=1}^{n-1} d_j Z_{ji}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Избранные объекты относятся к мезо-замещенным производным порфина. В молекуле H_2TAP мостиковые группы SH заменены атомами азота, в молекуле H_2TPP к мостиковым атомам S присоединены n -пропильные радикалы C_3H_7 . На рис. 1 приведены спектры поглощения этих соединений при комнатной температуре.

Спектры поглощения измерены в n -октане – растворителе, который при замораживании образует наиболее удачную кристаллическую матрицу для получения КЛС исследованных молекул, как и для многих других производных порфина. Сравнение спектров рис. 1 со спектрами для других растворителей показывает их сходство (для порфиринов характерно слабое влияние природы растворителя на электронные спектры), но полосы поглощения несколько сужены, что обычно для раствора органических соединений в n -алканах.

В настоящее время принято считать, что спектры поглощения свободных оснований порфиринов в видимой области определяются двумя электронными $\pi\pi^*$ -переходами $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$,

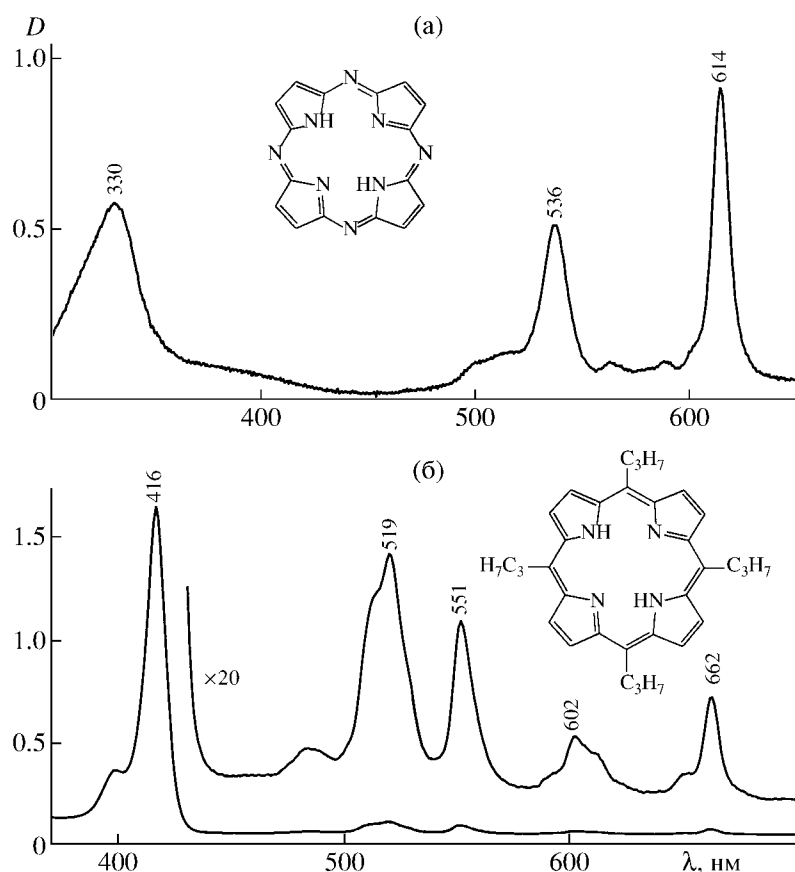


Рис. 1. Спектры поглощения H₂ТАП (а) и H₂ТПП (б) в *n*-октане при 300 К. Показаны структурные формулы молекул.

которые в случае молекулярной симметрии D_{2h} поляризованы взаимно перпендикулярно: $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3u}(x)$ и $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}(y)$ (см., например, [5, 7]). В неразрешенном спектре H₂ТАП (рис. 1) имеются две интенсивные полосы при 614 и 536 нм, которые по данным поляризационных спектров флуоресценции [7, 19] соотносятся с 0–0-переходами $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$, а слабые полосы приписываются вибронным переходам. Из материала, представленного ниже, следует, что такая интерпретация полосы 536 нм является упрощенной и ее следует называть полосой в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$. По положению максимума этой полосы и полосы 614 нм энергетический интервал S_2-S_1 может быть оценен как $\Delta E_{S_2S_1} \cong 2400 \text{ см}^{-1}$. В спектре H₂ТПП полосы 662 и 551 нм, приписываемые электронным 0–0-переходам, сопоставимы по интенсивности с вибронными полосами, и $\Delta E_{S_2S_1} \cong 3000 \text{ см}^{-1}$.

Здесь следует отметить, что данные по спектрам флуоресценции и поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ порфиринов [6] свидетельствуют о преимущественно одноквантовом проявлении колебаний, причем только в диапазоне 50–1600 см^{-1} . Валентные ко-

лебания СН и NH ($\sim 3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$) вообще не обнаруживаются в вибронных спектрах, а активность составных колебаний мала.

При замораживании *n*-октановых растворов исследуемых порфиринов до 77 К и ниже 0–0-полоса поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ трансформируется в “мультиплет” квазилиний, называемый головным. В КЛС флуоресценции регистрируется резонансно совпадающий с ним головной “мультиплет” испускания с тем же соотношением интенсивностей компонент. “Мультиплетность” объясняется (см., например, [6]) существованием нескольких сайтов, различающихся энергиями 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (а также, разумеется, других электронных переходов). Излучательным вибронным переходам из состояния S_1 соответствуют подобного рода “мультиплеты”, смещенные от головного в длинноволновую область и в целом формирующие КЛС флуоресценции. Спектры поглощения в области первого электронного перехода формируются такими же вибронными “мультиплетами”, принадлежащими переходам с поглощением света из состояния S_0 . Для них имеет место приближенная зеркальная симметрия с КЛС флуоресценции.

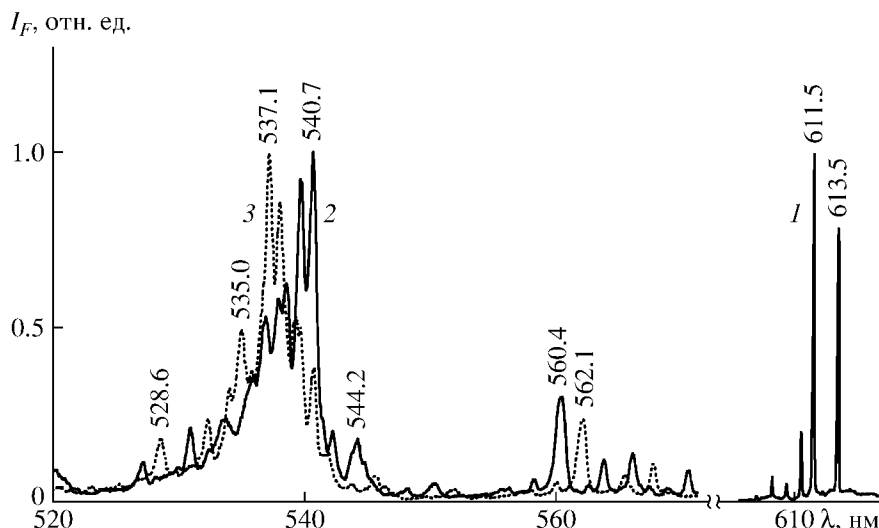


Рис. 2. Головной “мультиплет” КЛС флуоресценции H_2TAP (1) ($\lambda_{\text{возб}} = 539.1$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 2.4$ нм) и КЛС возбуждения флуоресценции H_2TAP при $\lambda_{\text{рег}} = 611.5$ (2) и 613.5 нм (3) в *n*-октане при 4.2 К.

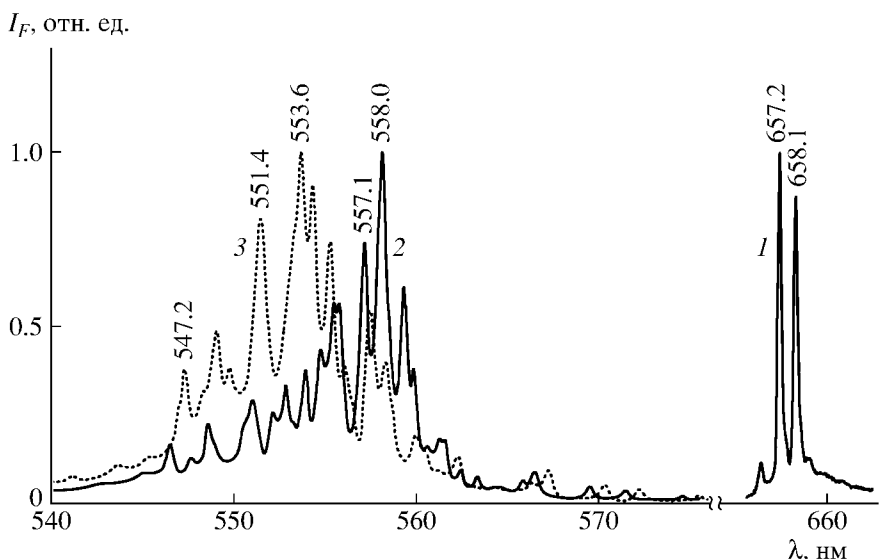


Рис. 3. Головной “мультиплет” КЛС флуоресценции H_2TTP (1) ($\lambda_{\text{возб}} = 423.7$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 1.1$ нм) и КЛС возбуждения флуоресценции H_2TTP при $\lambda_{\text{рег}} = 657.2$ (2) и 658.1 нм (3) в *n*-октане при 4.2 К.

При монохроматическом возбуждении в одну из компонент головного (или вибронного) “мультиплета”, т.е. при селективном возбуждении одного сайта, КЛС флуоресценции будет состоять из одиночных линий, то же справедливо для спектров возбуждения флуоресценции при селективной регистрации испускания одного сайта.

Молекула H_2TAP

Квазилинейчатые спектры флуоресценции и поглощения (или возбуждения флуоресценции) H_2TAP в *n*-октане были получены при 77 К в ра-

ботах [12, 20, 21] и при 5 К в [11]. В работе [21] исследованы также дейтерированные по центру молекулы (D_2TAP) и дана интерпретация спектров флуоресценции на основе расчета нормальных колебаний.

На рис. 2 показан головной “мультиплет” КЛС флуоресценции H_2TAP (кривая 1). Видно, что в нем доминируют две квазилинии при 611.5 и 613.5 нм, что позволяет говорить о “дублетном” характере КЛС. Подобные “дублетные” спектры характерны и для других симметрично замещенных порфиринов, в частности для H_2TTP (рис. 3, кривая 1); соответствующие главные сайты обо-

значают обычно 1 (“синий”) и 2 (“красный”). Для $\text{H}_2\text{ТАП}$ спектральное “расщепление” между компонентами 611.5/613.5 нм составляет 53 см^{-1} .

Сложная структура полосы в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ $\text{H}_2\text{ТАП}$ в *n*-октане исследовалась при 77 [12] и 5 К [11]. При азотной температуре квазилинии этой полосы уширены, и ее структура недостаточно разрешена [12]. При 5 К квазилинии сужаются, придавая полосе более структурированный характер, однако методика получения КЛС с использованием мощного лазерного возбуждения [11] дает некоторое количество ложных линий, что, по-видимому, является результатом проявления эффективной НН-фотоперестройки молекул $\text{H}_2\text{ТАП}$. В настоящей работе с целью ослабления этого эффекта и получения тем самым более надежных данных о структуре полосы в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ запись КЛС возбуждения флуоресценции двух сайтов $\text{H}_2\text{ТАП}$ реализована при монохроматическом (не лазерном) возбуждении и 4.2 К.

Кривые 2 и 3 рис. 2 представляют КЛС возбуждения флуоресценции двух сайтов $\text{H}_2\text{ТАП}$ при 4.2 К для области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ (520–545 нм) и области высокочастотных вибронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ (545–570 нм). Видно, что КЛС поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ двух сайтов имеют большое сходство, но смещены друг относительно друга на отмеченную выше величину “мультиплетного” расщепления.

Из рис. 2 также видно, что в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ для обоих сайтов наблюдается конгломерат квазилиний, сопоставимых между собой по интенсивностям. Сравнение с данными [12] показывает, что охлаждение образца от 77 до 4.2 К приводит к сужению линий и, естественно, к более заметному расщеплению на отдельные компоненты. Судя по тому, что главные компоненты сложной полосы в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ сайта 2 ($\lambda_{S_1, S_0} = 613.5 \text{ нм}$) смещены в коротковолновую область относительно главных компонент полосы сайта 1 ($\lambda_{S_1, S_0} = 611.5 \text{ нм}$), можно сделать вывод, что интервал S_2-S_1 для сайта 2 больше.

Отметим, что попытка найти регулярность в расположении компонент конгломератов оказалась безуспешной [12]. Это указывает на то, что эффект не связан с франк-кондоновским проявлением низкочастотных колебаний.

Сравнение КЛС возбуждения флуоресценции $\text{H}_2\text{ТАП}$, изображенных на рис. 2, со спектрами работы [11], полученными при практически той же температуре (5 К), показывает их удовлетворительное согласие. Однако ряд очень узких пиков в спектрах [11] мы считаем артефактами. Дело в том, что нулевой и более высокие колебательные уровни состояния S_2 должны быть однородно

уширены вследствие быстрых процессов внутренней конверсии, сокращающих их время жизни (как и более высокоэнергетических состояний S_i) до $\tau \sim 1 \text{ пс}$. Согласно соотношению неопределенностей, этому соответствует однородное уширение $\sim 5 \text{ см}^{-1}$. В рассматриваемых сложных полосах КЛС поглощения (возбуждения флуоресценции) $\text{H}_2\text{ТАП}$ в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ отдельные компоненты имеют полуширину $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что дает $\tau \sim 0.5 \text{ пс}$. На порядок более узкие пики в спектрах работы [11] должны отвечать $\tau > 5 \text{ пс}$, что маловероятно. Во всяком случае обнаружить “синюю” флуоресценцию $S_2 \rightarrow S_0$ не удастся ни при 293 К, ни при 77 К [12], что свидетельствует об эффективной безызлучательной дезактивации уровня S_2 за время $\tau \sim 0.5 \text{ пс}$.

Молекула $\text{H}_2\text{ТПП}$

Ранее КЛС $\text{H}_2\text{ТПП}$ были получены при 77 [22] и 4.2 К [23], и по результатам их вибрационного анализа определены частоты нормальных колебаний в электронных состояниях S_0 и S_1 . В работе [24] к $\text{H}_2\text{ТПП}$ был применен метод спектроскопии селективного лазерного возбуждения и на основании анализа полученного тонкоструктурного спектра флуоресценции (с привлечением результатов расчета нормальных колебаний в состоянии S_0) определена форма колебаний молекулы $\text{H}_2\text{ТПП}$, активных в спектре флуоресценции. В работе [23] отмечено существенное нарушение зеркальной симметрии по интенсивностям квазилиний высокочастотных колебаний симметрии B_{1g} для переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$. Было предположено, что причиной этого является неадиабатическое взаимодействие вибронных состояний уровня S_1 с электронным состоянием S_2 . Можно было ожидать, что такое электронно-колебательное взаимодействие в молекуле $\text{H}_2\text{ТПП}$ должно проявиться и в КЛС возбуждения флуоресценции в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$.

Близкие к равновесным условия формирования поликристаллической матрицы *n*-октана (медленное замораживание) способствовали образованию преимущественно двух сайтов $\text{H}_2\text{ТПП}$ при 4.2 К. Им соответствуют квазилинии чисто электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ в КЛС флуоресценции при 657.2 и 658.1 нм (рис. 3, кривая 1), т.е. спектры имеют “дублетную” структуру с расщеплением между компонентами 21 см^{-1} . Кривые 2 и 3 рис. 3 представляют КЛС возбуждения флуоресценции этих двух сайтов $\text{H}_2\text{ТПП}$ для области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ (540–565 нм). Поскольку при понижении температуры до 4.2 К наблюдается незначительное гипсохромное смещение полосы $S_0 \rightarrow S_1$ и батохромное для полосы $S_0 \rightarrow S_2$, энергетический интервал $\Delta E_{S_2, S_1}$ уменьшается от ~ 3000 до $\sim 2800 \text{ см}^{-1}$. Из рис. 3 (кривые 2 и 3) видно

существенное различие структуры КЛС возбуждения флуоресценции отдельных сайтов H_2TTP для области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$.

Возникновение сложных конгломератов линий у $\text{H}_2\text{ТАП}$ и H_2TTP интерпретируется нами как проявление вибронного аналога резонанса Ферми. Неадиабатическое электронно-колебательное взаимодействие квазивырожденных вибронных состояний S_2 и S_1 приводит к сдвигу исходных уровней и перераспределению интенсивности 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ по переходам в результирующие возмущенные состояния.

Разложение сложных контуров на отдельные составляющие

Задачей настоящей работы было определение энергии невозмущенных вибронных уровней и матричных элементов вибронного взаимодействия из полученных экспериментальных данных с помощью метода [13]. Необходимыми для этого являются сведения о положении и интенсивностях наблюдаемых линий. Промежуточным этапом исследования было разложение полученных сложных контуров полос поглощения в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ на отдельные составляющие.

Необходимо сделать замечание относительно выбора формы контура для такого разложения. Можно ожидать, что при достаточно низких температурах ширина квазилиний будет весьма малой и близкой к естественной. Существует, однако, ряд причин, которые приводят к уширению и при низких температурах. Одна из них – разброс в положении электронных уровней молекул, формирующих отдельный тип примесных центров, вследствие различия локального матричного окружения, что приводит к неоднородному уширению. Если такой разброс носит случайный характер, то форма соответствующей линии будет гауссовой (что подтверждают экспериментальные результаты для спектров флуоресценции примесных молекул в матрицах Шпольского при 4.2 К [25]). При этом эксперименты по снятию неоднородного уширения позволяют приблизиться к естественной ширине квазилиний (см., например, [6]). При повышении температуры до нескольких десятков градусов форма линии изменяется и приближается к лоренцевой, и ее ширина определяется однородным уширением.

Для переходов $S_0 \rightarrow S_n$ в высокие возбужденные состояния необходимо учитывать дополнительные обстоятельства. Прежде всего необходимо иметь в виду, что однородная ширина уровней S_n значительна (из-за большой константы скорости внутренней конверсии). Но и неоднородное уширение для высоких возбужденных состояний может усиливаться вследствие так называемой

некорреляции энергетического интервала S_1-S_n для разных сайтов, имеющих одинаковый интервал S_0-S_1 .

Таким образом, можно полагать, что в общем случае форма наблюдаемых квазилиний при гелиевой температуре, соответствующих переходам $S_0 \rightarrow S_n$, обусловлена одновременным действием двух механизмов уширения, один из которых приводит к гауссовой форме, другой – к лоренцевой. При одновременном действии двух этих факторов результирующий контур спектральной линии описывается сверткой функций Гаусса и Лоренца, т.е. кривой Фойгта.

Разложение сложных по структуре полос на отдельные составляющие проведено с помощью подгонки стандартными методами, которые выделяют отдельные компоненты и характеризуют каждую из них по частоте, пиковой интенсивности, площади и полуширине. В качестве примера на рис. 4 изображены результаты разложения полосы в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ $\text{H}_2\text{ТАП}$ в n -октане при 4.2 К для сайта 2. Разложение выполнено при моделировании контура каждой отдельной спектральной квазилинии функцией Фойгта.

ЭНЕРГИИ НЕВОЗМУЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ И ПАРАМЕТРЫ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Данные по разложению сложных спектральных контуров (конгломератов квазилиний) на отдельные компоненты, т.е. частоты σ_k и интенсивности I_k отдельных компонент, были использованы в качестве исходных в вышеприведенном алгоритме определения энергий невозмущенных уровней a_i и параметров неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия b_i . Необходимые значения отдельных частот σ_k и интенсивностей I_k брались на основе оценок двумя способами: по положению и интенсивности компонент разложения на контуры Фойгта одинаковой полуширины (способ I) и по площади под компонентами разложения на контуры Фойгта для I_k и частот σ_k как центров тяжести этих компонент (способ II).

В табл. 1 для двух сайтов молекул $\text{H}_2\text{ТАП}$ и H_2TTP приведены результаты расчета энергии нулевого колебательного уровня невозмущенного состояния S_2 (отсчитанного от уровня S_0),

$$E_{S_2} \equiv g = \sum_{k=1}^n I_k \sigma_k,$$

наряду с другими энергетическими характеристиками (использованы исходные данные по способу I). Как видно из таблицы, интервал между

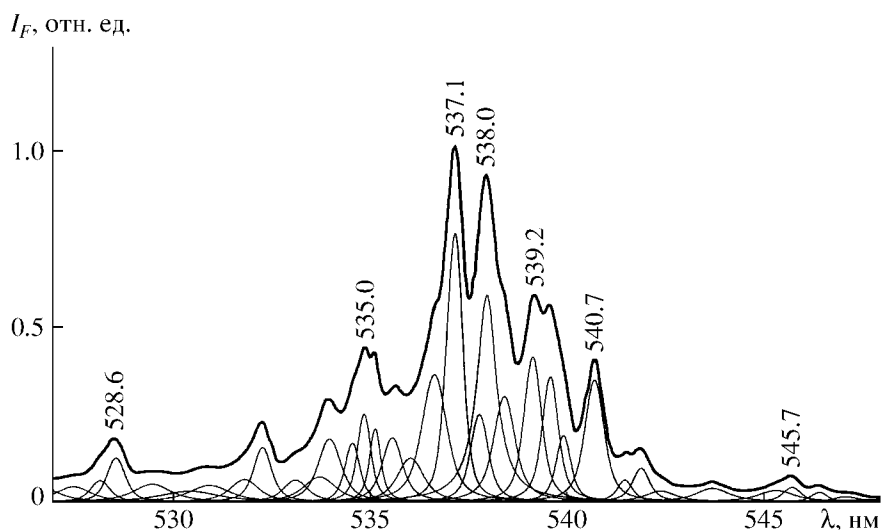


Рис. 4. Разложение контура конгломерата квазилиний в области 0-0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ H_2 ТАП (n -октан, 4.2 К) для сайта 2 ($\lambda_{S_1S_0} = 613.5$ нм) на отдельные составляющие.

уровнями $\Delta E_{S_2S_1}$ для “синего” сайта 1 получается меньше, чем для “красного” сайта 2, на 85 см^{-1} у H_2 ТАП и на 102 см^{-1} у H_2 ТПП. Эти различия в значениях $\Delta E_{S_2S_1}$ между двумя сайтами могут быть легко объяснены, применяя теорию возмущений к описанию нижних возбужденных электронных состояний молекул класса порфиринов [26–28]. В этом подходе за исходную невозмущенную систему принята молекула симметрии D_{4h} и использована так называемая четырехорбитальная модель (см., например, [5, 7]). Согласно [26–28], уровни двух нижних возмущенных состояний S_2 и S_1 должны “расталкиваться” в соответствии с выражениями

$$E_{S_1} = X_S + x - E^+, \quad E_{S_2} = X_S + x - E^-,$$

$$\Delta E_{S_2S_1} = E^+ - E^-.$$

Здесь

$$E^\pm = (Z_S^2 + (\lambda_a \pm \lambda_b)^2)^{1/2},$$

параметры X_S и Z_S определяются через интегралы одно- и двухэлектронных взаимодействий невозмущенной молекулы на двух верхних заполненных и двух нижних вакантных молекулярных орбиталях (МО), а параметры x , λ_a , λ_b – через матричные элементы оператора возмущения на этих МО. Гамильтониан возмущения в данном случае

Таблица 1. Энергетические характеристики возбужденных электронных состояний S_1 и S_2 молекул H_2 ТАП и H_2 ТПП для двух главных сайтов в матрицах n -октана при 4.2 К

Молекула	Номер сайта ($\lambda_{S_1S_0}$, нм)	E_{S_1} , см^{-1} (эксперимент)	E_{S_2} , см^{-1} (расчет)	$\Delta E_{S_2S_1}$, см^{-1}
H_2 ТАП	1 (611.5)	16353	18587	2234
	2 (613.5)	16300	18619	2319
		$\delta E_{S_1} = 53$	$\delta E_{S_2} = -32$	$\delta \Delta E_{S_2S_1} = 85$
H_2 ТПП	1 (657.2)	15216	17983	2767
	2 (658.1)	15195	18064	2869
		$\delta E_{S_1} = 21$	$\delta E_{S_2} = -81$	$\delta \Delta E_{S_2S_1} = 102$

Примечание. $\Delta E_{S_2S_1}$ – энергетический интервал S_2-S_1 , δE_{S_1} и δE_{S_2} – значения “дублетного” расщепления (в см^{-1}) для электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ сайтов 1 и 2, $\delta \Delta E_{S_2S_1}$ – изменение величины $\Delta E_{S_2S_1}$ сайта 2 относительно сайта 1.

включает внутримолекулярное возмущение за счет перехода от симметрии D_{4h} к D_{2h} и действие кристаллического поля. Меньший интервал $\Delta E_{S_2, S_1}$ у “синих” сайтов 1 по сравнению с “красными” сайтами 2 как у H_2 ТАП, так и у H_2 ТПП указывает, что возмущение от межмолекулярных взаимодействий у первых слабее, чем у вторых. По-видимому, физическая неэквивалентность сайтов 1 и 2 определяется различием в ориентации оси NH–NH относительно направления кристаллического поля. Следует отметить, что аналогичное поведение электронных уровней S_2 и S_1 характерно и для других производных порфина с “дублетными” КЛС флуоресценции, в том числе для фталоцианина [9, 10].

В табл. 2 и 3 представлены другие результаты расчета для двух сайтов молекул H_2 ТАП и H_2 ТПП (оценка σ_k и I_k способом I). Приведенные в них величины E_{1i} отсчитываются от энергии электронного состояния S_1 , т.е. дают энергию колебательного состояния $\chi_{S_1}(\{n_v^{(i)}\})$ (здесь $n_v^{(i)}$ задает i -й набор n_v квантов v -го нормального колебания электронного уровня S_1). Величины $a_i \equiv E_{2i}$ отсчитываются от уровня S_2 и характеризуют “расстройку” резонанса. Кроме энергий невозмущенных вибронных состояний приведены матричные элементы неадиабатического взаимодействия вибронных состояний электронного уровня S_1 с нулевым вибронным состоянием электронного уровня S_2 :

$$b_i = \langle \Phi_1 | \hat{H}^{\text{non-adiab}} | \Phi_i \rangle = \\ = \langle \Phi_{S_2} \chi_{S_2}(\{0\}) | \hat{H}^{\text{non-adiab}} | \Phi_{S_1} \chi_{S_1}(\{n_v^{(i)}\}) \rangle.$$

Как видно из табл. 2, для H_2 ТАП из 37 колебательных частот сайта 1 и 36 частот сайта 2, участвующих в резонансном взаимодействии, 12 частот совпадают с погрешностью не больше 3 см^{-1} , 14 – с погрешностью больше 3, но меньше 7 см^{-1} и 5 – с погрешностью от 8 до 15 см^{-1} . Семь частот сайта 1 не находят соответствия частотам сайта 2 и 6 частот сайта 2 не находят соответствия частотам сайта 1. Результаты, полученные для H_2 ТПП, приведены в табл. 3. В данном случае из 34 частот сайта 1 и 28 частот сайта 2 девять частот совпадают у разных сайтов с погрешностью не больше 3 см^{-1} , 8 частот – с погрешностью больше 3, но меньше 7 см^{-1} , 5 частот – с погрешностью от 8 до 15 см^{-1} ; 12 частот сайта 1 не находят соответствия частотам сайта 2 и 6 частот сайта 2 не находят соответствия частотам сайта 1. Этот результат подтверждает ожидание, что колебательные состояния примесного центра сравнительно слабо подвержены влиянию матричного окружения.

Сравним влияние способа оценки частот σ_k и интенсивностей I_k на результаты расчета. Для положения уровня S_2 это влияние незначительно – в пределах 20 см^{-1} . Например, для сайта 1 H_2 ТАП по способу II получено $E_{S_2} = 18597 \text{ см}^{-1}$, а по способу I – $E_{S_2} = 18587 \text{ см}^{-1}$. В то же время различия в значениях E_{1i} для данного сайта, как правило, не превосходят $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. Исключение составляют 3–4 частоты на “крыльях” конгломерата. В целом, согласие по энергиям колебательных состояний для двух сайтов можно оценить как хорошее.

Что касается параметров вибронной связи b_i для двух сайтов, то, как видно из табл. 2 и 3, совпадение с погрешностью, меньшей 4 см^{-1} (значения b_i взяты непосредственно из расчета, их знак несуществен), наблюдается примерно у половины состояний, а для остальных количественное соответствие хуже. Чаще всего худшее соответствие b_i сопровождается и худшим соответствием частот вибронных состояний. С другой стороны, хорошее совпадение частот может сопровождаться заметными различиями значений b_i , например, для частот 2452, 2508 и 2545 см^{-1} (сайт 1 H_2 ТАП). Таким образом, можно констатировать, что наблюдаемые различия спектров поглощения в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ двух сайтов обусловлены не только изменением условий резонанса – смещением уровня $\Phi_{S_2} \chi_{S_2}(\{0\})$ по системе вибронных уровней $\Phi_{S_1} \chi_{S_1}(\{n_v^{(i)}\})$, но и изменением неадиабатической вибронной связи состояний.

Из табл. 2 и 3 следует, что величины E_{1i} превышают частоты фундаментальных нормальных колебаний молекул H_2 ТАП и H_2 ТПП, активных в спектрах флуоресценции и поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ [11, 12, 20–24], которые лежат в интервале $50\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$; у соединений всего класса порфиринов, как отмечалось выше, этот интервал несколько больше. Это означает, что E_{1i} должны быть отнесены к составным частотам. Существенно, что диапазон энергий вибронных состояний E_{1i} , активных в резонансе, довольно велик, $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Необходимо подчеркнуть, что вибронное взаимодействие отлично от нуля, если симметрия вибронной функции $\Phi_{S_1} \chi_{S_1}(\{n_v^{(i)}\})$ одинакова с симметрией вибронной функции $\Phi_{S_2} \chi_{S_2}(\{0\})$. Это условие ограничивает число колебательных состояний $\chi_{S_1}(\{n_v^{(i)}\})$, активных в резонансе. К сожалению, вибрационный анализ полученных данных об уровнях, участвующих в вибронном резонансном взаимодействии, с точки зрения их состава в настоящее время затруднен из-за отсутствия данных о симметрии колебаний исследованных молекул.

Таблица 2. Энергии невозмущенных уровней для двух главных сайтов $H_2TAП$ в n -октане (E_{1i} – относительно уровня S_1 ($E_{1i} = E_i - E_{S_1}$), E_{2i} – относительно невозмущенного уровня S_2 ($E_{2i} \equiv a_i = E_i - E_{S_2}$)) и матричные элементы вибронного взаимодействия b_i

Сайт 1 ($\lambda_{S_1 S_0} = 611.5$ нм)			Совпадение	Сайт 2 ($\lambda_{S_1 S_0} = 613.5$ нм)		
$b_i, \text{см}^{-1}$	$E_{2i}, \text{см}^{-1}$	$E_{1i}, \text{см}^{-1}$		$E_{1i}, \text{см}^{-1}$	$E_{2i}, \text{см}^{-1}$	$b_i, \text{см}^{-1}$
-22.2	-504	1730	***	1741	-577	26.0
28.5	-414	1820	*	1821	-498	-32.4
19.0	-398	1835	–	–	–	–
-9.8	-364	1870	–	–	–	–
17.6	-342	1892	**	1888	-430	-20.0
14.5	-323	1911	–	–	–	–
9.7	-271	1963	–	–	–	–
-14.6	-248	1985	**	1979	-339	14.1
17.3	-229	2005	*	2002	-316	-18.4
-25.1	-208	2025	*	2026	-293	21.5
28.9	-191	2043	**	2039	-279	22.5
-12.9	-156	2078	–	–	–	–
18.2	-140	2094	*	2093	-225	-16.7
12.9	-116	2118	–	–	–	–
-16.5	-85	2149	***	2137	-181	9.8
22.2	-72	2162	**	2155	-163	-16.0
13.7	-49	2184	***	2169	-150	-13.3
29.8	-34	2200	*	2200	-118	-24.3
-25.1	-8	2226	*	2223	-95	-12.2
–	0	2234 (S_2)	–	–	–	–
19.0	11	2245	**	2238	-81	17.8
26.1	27	2261	**	2257	-62	26.7
17.5	44	2278	*	2277	-42	15.7
24.2	65	2299	**	2292	-26	7.8
18.0	82	2316	***	2304	-14	23.0
–	–	–	–	2319 (S_2)	0	–
21.0	100	2334	**	2330	11	16.4
25.7	124	2358	**	2352	34	19.2
–	–	–	–	2366	47	25.3
25.1	142	2376	**	2381	62	24.1
-23.4	158	2392	*	2392	74	15.8
–	–	–	–	2404	86	13.3
-28.5	187	2420	*	2423	104	20.8
–	–	–	–	2435	116	10.2
-24.1	218	2452	**	2456	137	-16.0
41.1	238	2472	***	2481	163	30.2
26.1	274	2508	**	2501	182	16.2
–	–	–	–	2532	214	20.4
26.7	312	2545	**	2551	232	17.1
31.4	343	2577	**	2583	264	-29.3
43.0	374	2608	*	2611	292	44.6
20.7	393	2627	*	2630	311	20.6
24.1	423	2657	*	2654	336	21.8
–	–	–	–	2687	369	26.1

Примечание. Одной звездочкой отмечены величины E_{1i} (колебательные частоты в состоянии S_1), совпадающие у разных сайтов с погрешностью $\Delta\nu \leq 3 \text{ см}^{-1}$, двумя звездочками – с погрешностью $3 \text{ см}^{-1} < \Delta\nu \leq 7 \text{ см}^{-1}$, тремя звездочками – с погрешностью $8 \text{ см}^{-1} \leq \Delta\nu \leq 15 \text{ см}^{-1}$. Прочерк означает отсутствие совпадения.

Таблица 3. Энергии невозмущенных уровней для двух главных сайтов H_2 ТПП в *n*-октане (E_{1i} – относительно уровня S_1 ($E_{1i} = E_i - E_{S_1}$), E_{2i} – относительно невозмущенного уровня S_2 ($E_{2i} \equiv a_i = E_i - E_{S_2}$)) и матричные элементы вибронного взаимодействия b_i

Сайт 1 ($\lambda_{S_1, S_0} = 657.2$ нм)			Совпадение	Сайт 2 ($\lambda_{S_1, S_0} = 658.1$ нм)		
$b_i, \text{см}^{-1}$	$E_{2i}, \text{см}^{-1}$	$E_{1i}, \text{см}^{-1}$		$E_{1i}, \text{см}^{-1}$	$E_{2i}, \text{см}^{-1}$	$b_i, \text{см}^{-1}$
-27.4	-582	2184	*	2182	-687	-31.6
29.6	-481	2285	*	2282	-587	-38.2
31.2	-421	2346	*	2342	-527	41.9
30.6	-327	2439	*	2438	-432	40.2
-24.3	-307	2459	*	2460	-409	-31.6
-19.3	-266	2501	–	–	–	–
-17.7	-229	2537	***	2546	-324	23.0
16.9	-200	2567	–	–	–	–
17.1	-172	2595	*	2593	-276	-28.0
-18.3	-159	2607	***	2621	-248	-18.8
-14.9	-141	2626	–	–	–	–
16.7	-117	2650	**	2646	-223	-12.8
26.7	-93	2674	**	2667	-202	-29.5
12.1	-75	2692	–	–	–	–
8.3	-59	2707	–	–	–	–
26.5	-44	2723	*	2724	-146	-27.5
14.4	-20	2747	–	–	–	–
-37.4	-4	2763	**	2758	-112	40.5
–	0	2767 (S_2)	–	–	–	–
18.3	18	2785	**	2792	78	-25.1
23.8	38	2805	–	–	–	–
29.2	66	2832	**	2827	42	27.7
33.9	98	2865	***	2856	13	21.3
–	–	–	–	2869 (S_2)	0	–
–	–	–	–	2878	8	17.4
-27.5	126	2892	**	2898	28	20.3
38.0	157	2924	*	2923	54	41.8
21.6	180	2947	–	–	–	–
29.6	214	2981	***	2970	101	28.9
–	–	–	–	2991	122	-31.4
37.9	240	3007	**	3011	142	32.7
29.5	275	3042	*	3039	170	24.8
37.6	312	3078	**	3071	202	33.5
–	–	–	–	3092	222	16.6
30.0	354	3120	–	–	–	–
–	–	–	–	3138	269	22.3
20.1	398	3165	–	–	–	–
26.4	440	3206	***	3194	325	32.3
23.7	490	3257	–	–	–	–
–	–	–	–	3281	411	30.6
32.9	556	3323	–	–	–	–
–	–	–	–	3350	480	37.7

Примечание. Одной звездочкой отмечены величины E_{1i} (колебательные частоты в состоянии S_1), совпадающие у разных сайтов с погрешностью $\Delta\nu \leq 3 \text{ см}^{-1}$, двумя звездочками – с погрешностью $3 \text{ см}^{-1} < \Delta\nu \leq 7 \text{ см}^{-1}$, тремя звездочками – с погрешностью $8 \text{ см}^{-1} \leq \Delta\nu \leq 15 \text{ см}^{-1}$. Прочерк означает отсутствие совпадения.

Что касается параметров вибронного взаимодействия b_i в целом, то по порядку величины они составляют $\sim 10\text{--}40\text{ см}^{-1}$, причем большая часть b_i лежит в пределах $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Эти значения параметров b_i для двух молекул порфиринов можно сравнить с данными для молекулы нафталина. Для нее типичные значения b_i , полученные на основе метода функции Грина, составляют $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ [4], в то время как в работе [3], использующей методику проб и ошибок, они в 5–10 раз больше.

Необходимо отметить, что и возрастание интервала $\Delta E_{S_2, S_1}$ при переходе от “синего” сайта 1 к “красному” сайту 2, и неполная корреляция составных колебательных частот и матричных элементов b_i указывают на то, что эти сайты физически различаются достаточно заметно. Как указывалось выше, по-видимому, эта неэквивалентность связана с ориентацией оси NH–NH и различным воздействием матрицы на NH–группу. В этой связи можно указать на аномальное поведение сдвигов полосы $S_0 \rightarrow S_1$ порфина и ряда его производных в газовой фазе по сравнению с конденсированными средами, для объяснения которого в работе [29] было предположено (см. также [30]), что свойства NH–связей зависят от специфического взаимодействия со средой.

Подчеркнем, что полученные результаты имеют определенную погрешность. В первую очередь она определяется спектральным разрешением линий в анализируемом конгломерате, что определяет погрешность разложения контура на составляющие. Во-вторых, в анализируемом интервале спектра поглощения (возбуждения) могут присутствовать линии переходов $S_0 \rightarrow S_1$ или $S_0 \rightarrow S_2$ в вибронные состояния, не связанные резонансным взаимодействием, которые для нашего рассмотрения будут “ложными”. Отсутствие соответствия для ряда величин E_{1i} (колебательных частот) различных сайтов частично может быть связано с погрешностью, обусловленной этими факторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного экспериментального и теоретического исследования двух порфириновых молекул определены энергии невозмущенных вибронных состояний, участвующих в резонансе типа Ферми, и матричные элементы неадиабатического вибронного взаимодействия. Найдено, что большинство частот составных колебаний, принадлежащих электронному уровню S_1 , для двух главных сайтов согласуются между собой, в то время как условия резонанса существенно различны в связи с различием энергетического интервала $S_2\text{--}S_1$ у этих сайтов. Совокупность полученных данных подтверждает правильность исходной интерпретации конгломератов квазилиний в

области перехода $S_0 \rightarrow S_2$ исследованных порфиринов как результата сложного вибронного резонанса. Полученные данные позволяют сделать ряд обобщений.

Из приведенного материала следует, что, например, отнесение полосы 536 нм H_2TAP (рис. 1), которая характерна для неразрешенных спектров жидких и твердых растворов, только к 0–0-переходу $S_0 \rightarrow S_2$ не может считаться вполне адекватным. Эта полоса значительно уширена по сравнению с 0–0-полосой перехода $S_0 \rightarrow S_1$, причем ее ширина соответствует области конгломератов сайтов 1 и 2 на рис. 2. Примесные молекулы в жидком или твердом растворах, например, при комнатной температуре можно представлять себе как множества сайтов, для каждого из которых вместо линии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ из-за резонансного вибронного взаимодействия возникает конгломерат линий (рис. 2 и 3) с диапазоном “расщепления” до 1000 см^{-1} . Наблюдаемый при достаточно высокой температуре сглаженный контур полосы в области 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ (типа полос, представленных на рис. 1) является в действительности результатом статистического усреднения конгломератов по всем сайтам. При отсутствии вибронного взаимодействия линии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$ сформировали бы однородно/неоднородно уширенную полосу. Таким образом, по своей природе полоса 536 нм не является 0–0-полосой перехода $S_0 \rightarrow S_2$, а есть результат статистического усреднения по ряду интенсивных линий в области резонанса типа Ферми, появляющихся в результате “донирования” интенсивности от линии 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$. Аналогичные заключения можно сделать и для полосы 551 нм молекулы H_2TTP .

Мы полагаем, что эти выводы можно обобщить прежде всего на область второго электронного перехода других порфиринов, а также на переходы в более высокие электронные состояния. Они должны быть справедливы и для электронных спектров поглощения многоатомных молекул других классов.

Авторы благодарны Е.А. Макаровой и Г.Д. Егоровой за предоставление объектов исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Ф04-208).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 68–71.
2. McClure D.S. // J. Chem. Phys. 1954. V. 6. № 1. P. 1–12.
3. Wessel J., McClure D.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 58. № 1–2. P. 121–153.
4. Langhoff C.A., Robinson G.W. // Chem. Phys. 1974. V. 6. № 1. P. 34–53.

5. *Gouterman M.* // *The Porphyrins*. V. 3. / Ed. by Dolphin D. N.Y.: Academic Press, 1978. P. 1–165.
6. *Соловьев В.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф.* Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985.
7. *Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С. 7–126.
8. *Кузьмицкий В.А., Галель В.И., Соловьев К.Н.* // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / Под ред. Воропая Е.С. и др. Минск: БГУ, 2002. С. 96–120.
9. *Котло В.Н., Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф., Залеский И.Е.* // *Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук.* 1974. № 3. С. 99–107.
10. *Шкирман С.Ф., Соколов Н.А., Константинова В.К., Соловьев К.Н.* // *ЖПС.* 2001. Т. 68. № 3. С. 315–318.
11. *Huang W.-Y., Salmon S., Jean-Charles G., Van Riper E., Johnson L.W.* // *Spectrochim. Acta. A.* 1996. V. 52. № 2. P. 157–166.
12. *Арабей С.М., Соловьев К.Н., Макарова Е.А.* // *ЖПС.* 2004. Т. 71. № 1. С. 33–38.
13. *Кузьмицкий В.А.* // *Опт. и спектр.* 2006. Т. 101. № 5. С. 711–717.
14. *Лисица М.П., Яремко А.М.* Резонанс Ферми. Киев: Наукова думка, 1984.
15. *Jortner J.* // *Faraday Discuss.* 2000. V. 115. P. 431–442.
16. *Макарова Е.А., Королева Г.В., Лукьянец Е.А.* // *ЖОХ.* 1999. Т. 69. № 8. С. 1356–1361.
17. *Treibs A., Häberle N.* // *Liebigs Ann. Chem.* 1968. Bd. 718. S. 183–207.
18. *Hong H.-K.* // *Chem. Phys.* 1975. V. 9. № 1. P. 1–15.
19. *Dvornikov S.S., Knyukshto V.M., Kuzmitsky V.A., Shulga A.M., Solovyov K.N.* // *J. Luminesc.* 1981. V. 23. № 3–4. P. 373–392.
20. *Шкирман С.Ф., Соловьев К.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1965. Т. 29. № 8. С. 1378–1381.
21. *Гладков Л.Л., Шкирман С.Ф., Константинова В.К., Соловьев К.Н.* // *ЖПС.* 2000. Т. 67. № 5. С. 551–556.
22. *Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф., Загуста Г.А.* // *ЖПС.* 1971. Т. 4. № 6. С. 1055–1062.
23. *Арабей С.М., Соловьев К.Н.* // *ЖПС.* 1991. Т. 54. № 6. С. 903–911.
24. *Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шульга А.М., Станишевский И.В.* // *Теор. эксп. хим.* 1990. Т. 26. № 6. С. 664–668.
25. *Персонов Р.И.* Автореф. докт. дис. М., 1976.
26. *Кузьмицкий В.А.* Препринт № 518, Институт физики АН БССР. Минск, 1988. 54 с.
27. *Кузьмицкий В.А.* // *Теор. эксп. хим.* 1990. Т. 26. № 3. С. 257–267.
28. *Кузьмицкий В.А.* // *Успехи химии порфиринов. Т. 1* / Под ред. Голубчикова О.А. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 336–356.
29. *Edwards L., Dolphin D.H., Gouterman M., Adler A.D.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1971. V. 38. № 1. P. 16–32.
30. *Even U., Jortner J.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 9. P. 4391–4399.