

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ВТОРОЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕХОД
МОЛЕКУЛ ТЕТРААЗАПОРФИНА И ТЕТРААЗАХЛОРИНА**С. М. Арабей^а, К. Н. Соловьев^{а*}, Е. А. Макарова^б

УДК 535.34:535.37

^а Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Ф. Скорины, 70; e-mail: solovyov@imaph.bas-net.by^б 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 K) 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]).

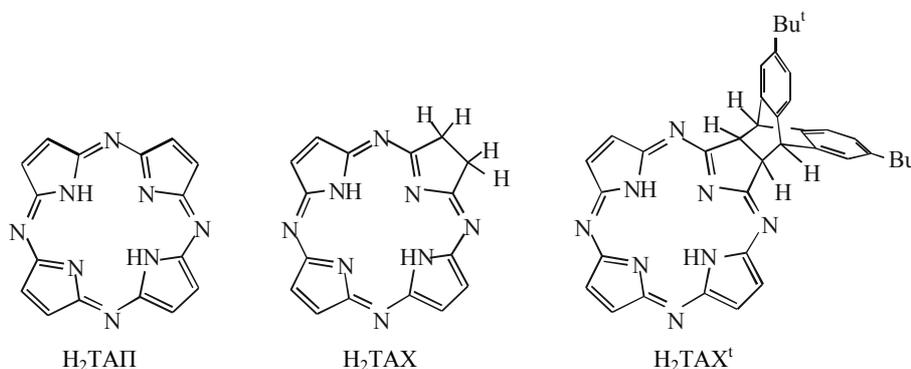
EFFECT OF VIBRONIC INTERACTION ON THE SECOND ELECTRONIC TRANSITION OF THE TETRAAZAPORPHIN AND TETRAAZACHLORIN MOLECULES

S. M. Arabei^а, K. N. Solovyov^{а*}, and E. A. Makarova^б (^а 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; ^б “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 (π -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 H_2TAP 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 H_2P 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 H_2TAP 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 (711×2) 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 .

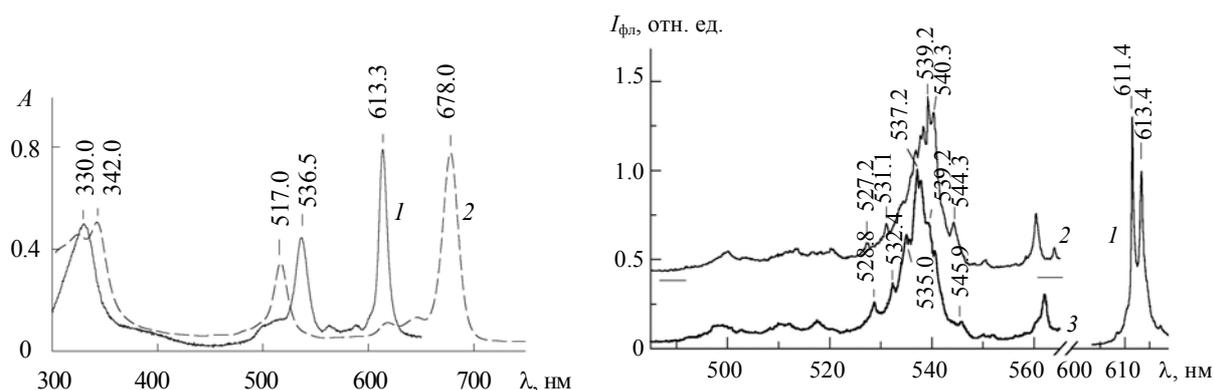


Рис. 1. Спектры поглощения H_2TAP (1) в *n*-октане и H_2TAP (2) в смеси хлороформ—метанол (6:1) при 300 К

Рис. 2. Головной “мультиплет” КЛС флуоресценции H_2TAP (1) ($\lambda_{\text{возб}} = 539.5$ нм, $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 2.4$ нм) и КЛС возбуждения флуоресценции H_2TAP 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 H_2TAP 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 ~ 2017 и ~ 2610 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 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 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 см^{-1} у ТПЦ1 усиливает вибронный переход в поглощении, а переход 2610 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 см^{-1} с комбинациями частот A_g - и B_{1g} -колебаний по данным [19, 26, 27] показало, что колебание 1295 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 см^{-1} (ТПЦ1 — 531.1 нм , ТПЦ2 — 532.4 нм) показывает, что возможна комбинация $1485(B_{1g}) + 987(A_g)$. Здесь мы учитываем значительное понижение частоты 1542 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 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 H_2TAX и $\text{H}_2\text{TAX}^\dagger$. На рис. 1 (кривая 2) приведен спектр поглощения H_2TAX 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 ~ 2100 до $\sim 4600 \text{ см}^{-1}$ [28]. Электронный спектр поглощения $\text{H}_2\text{TAX}^\dagger$ отличается от H_2TAX небольшим гипсохромным сдвигом полос [29], т. е. влияние ди(*трет*-бутилбензо)барреленового фрагмента на электронную структуру тетразахааринового макроцикла незначительно.

Подобно $\text{H}_2\text{ТАП}$, H_2TAX 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 H_2TAX , 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 H_2TAX 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 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 H_2TAX 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 $S_2 \rightarrow S_1$ -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 $S_2 \rightarrow S_1$ -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 $S_2 \rightarrow S_1$ -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, $S_2 \rightarrow S_1$ -интервал все же больше (6600 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).

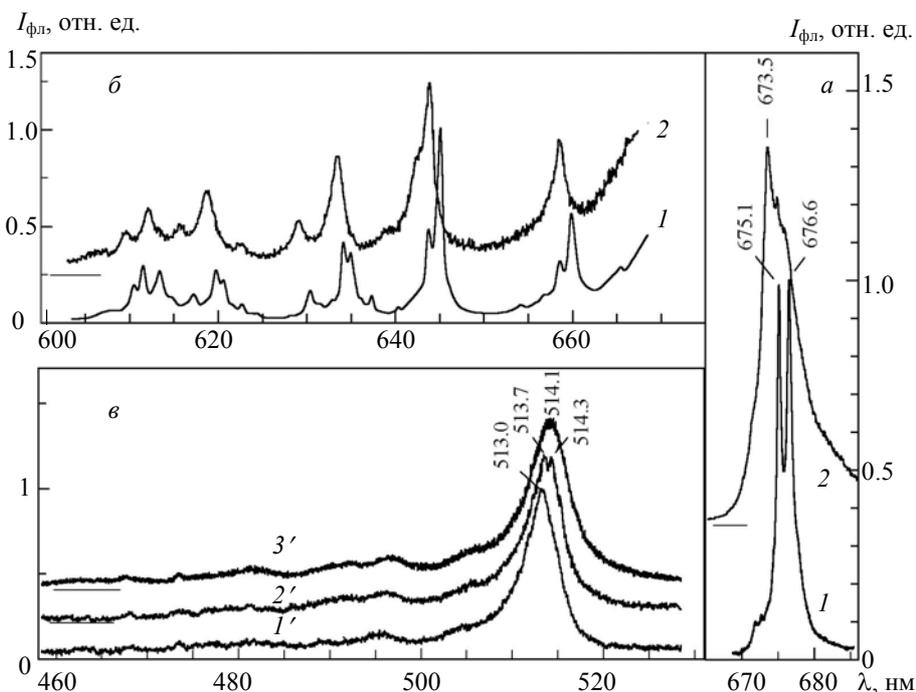


Рис. 3. Головные “мультиплеты” КЛС флуоресценции (а) (широкополосное возбуждение в области 350—400 нм, 1 — H_2TAX , 2 — H_2TAX^t) и КЛС возбуждения флуоресценции для области $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода (б) и $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода (в) H_2TAX ($\lambda_{\text{пер}} = 675.1$ (1, 2') и 676.6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

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 H_2TAX , усреднены. Поиск коротковолновой $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$, как и в случае H_2TAP и H_2TAX , 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 H_2TAP — H_2TAX — $\text{H}_2\text{TAX}^{\dagger}$. Соединения H_2TAP и H_2TAX 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 H_2TAP 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 H_2TAX 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