

Проявление электронно-колебательного взаимодействия возбужденных состояний в квазилинейчатых спектрах порфина

С. М. Арабей, С. В. Слонская, А. А. Нехайчик

Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

При 4,2 К получены квазилинейчатые спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции двух типов примесных центров порфина в матрице *n*-октана. Установлено, что в области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода имеет место существенное различие квазилинейчатой структуры спектров разных примесных центров. Показано, что наблюдаемое различие спектров является результатом сложного вибронного резонанса – результатом неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия возбужденных состояний.

Ключевые слова: порфин; квазилинейчатые спектры; вибронный аналог резонанса Ферми.

Manifestation of the electronic-vibrational interaction of the excited states in quasi-line spectra of porphin

S. M. Arabei, S. V. Slonskaya, A. A. Nekhaichik

Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus,
e-mail: serguei.arabei@gmail.com

The quasi-line fluorescence and fluorescence excitation spectra of the two types impurity centers of porphin in *n*-octane matrix were obtained at 4.2 K. It was found that in the region of $S_2 \leftarrow S_0$ -transition there is a significant difference in the quasi-line structure of the spectra of different impurity centers. It has been shown that the observed difference in spectra is a result of complex vibronic resonance – is a result of nonadiabatic electronic-vibrational interaction of excited states.

Keywords: porphin; quasi-line spectra; vibronic analogue of the Fermi resonance.

Введение

Одним из стремительно развивающихся в настоящее время направлений фундаментальных исследований является молекулярная электроника (молетроника), нацеленная, прежде всего, на создание молекулярных материалов и элементов для электронных и оптоэлектронных устройств. Синтез молекул в мономерной форме или их агрегатов, исследование физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств, фотохимических эффектов на молекулярном уровне, т. е. изучение тех параметров, которые могут быть использованы при разработке физических принципов функционирования новой элементной базы на основе молекулярных компонент, является основным направлением исследований молетроники. Высокая чувствительность многих мономерных молекул к фотовозбуждению и эффективной люминесценции уже позволило создать опытные образцы электронных схем, органических солнечных батарей, фоточувствительных элементов, химических сенсоров, новых приемников изображения и

других элементов [1, 2].

Спектрально-люминесцентные свойства молекулярных компонент, используемых в устройствах молекулярной электроники, определяются длиной волны максимумов их спектров поглощения и значением молярного коэффициента экстинкции каждой полосы, а также вероятностями переходов между соответствующими электронными и электронно-колебательными (вибронными) состояниями. При изучении таких параметров для возбужденных электронных состояний некоторых молекул необходимо учитывать эффект неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия между ними, который в литературе называют вибронным аналогом резонанса Ферми [3]. В работах [4, 5] на примере нескольких порфиринов было обнаружено и изучено вибронное взаимодействие состояний S_2 и S_1 , которое проявляется в том, что в высокоразрешённых спектрах поглощения (квазилинейчатых спектрах возбуждения флуоресценции отдельных типов примесных центров) вместо одной линии чисто электронного 0-0-перехода $S_2 \leftarrow S_0$ наблюдается «конгломерат» квазилиний. При этом имеет место сдвиг исходных уровней и перераспределение интенсивностей между переходами. Поскольку класс хлорофиллоподобных соединений имеет огромный интерес для решения многих научных и практических задач, целью настоящей работы стало спектральное исследование квазилинейчатых спектров в области второго электронного $S_2 \leftarrow S_0$ перехода родоначальника этого класса – молекулы незамещенного порфина. Кроме того, в работе исследовано неадиабатическое электронно-колебательное взаимодействие между возбуждёнными состояниями молекулы порфина.

1. Объект исследования и методика эксперимента

Порфин (H_2P), структура которого изображена на вставке рис. 1, был синтезирован по методике [6].

Измерения квазилинейчатых спектров (КЛС) флуоресценции и возбуждения флуоресценции производились для замороженного раствора H_2P в *n*-октане при температуре 4.2 К на спектрометрической установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров. Возбуждение флуоресценции осуществлялось излучением ксеноновой лампы ДКСШ-500, выделенным монохроматором. Регистрация флуоресценции производилась фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в одноэлектронном режиме, и электронной системой счета фотонов. Спектр поглощения измерен на спектрофотометре РВ 2201В («Солар», Беларусь) при температуре 298 К.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр поглощения H_2P в *n*-октане в видимой области (450–650 нм) при комнатной температуре. Спектр состоит из ряда полос небольшой интенсивности, которые в предельном углеводороде частично разрешаются на отдельные компоненты. Две длинноволновые полосы поглощения соответствуют $S_1 \leftarrow S_0$ -переходу: полоса при 616 нм соответствует чисто электронному $S_1 \leftarrow S_0$ -

переходу, а частично расщепленная полоса с максимумом при 563 нм – её электронно-колебательным спутникам. Две обособленные полосы в области 450–530 нм соответствуют переходам в S_2 -состояние: в области полосы при 515 нм локализован чисто электронный $S_2 \leftarrow S_0$ -переход, а уширенная полоса с максимумом при 487 нм соответствует его вибранным повторениям.

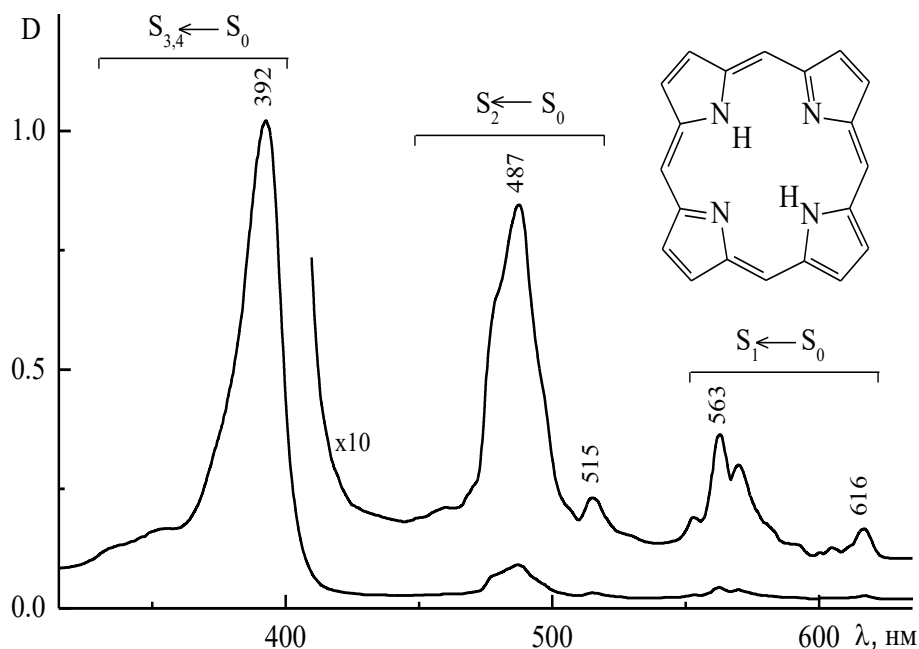


Рис. 1. Спектр поглощения H_2P в n -октане при 298 К. На вставке – структура молекулы H_2P

При замораживании n -октанового раствора H_2P до 4,2 К спектр флуоресценции приобретает квазилинейчатую «дублетную» структуру, которую порождают два типа пространственно изолированных молекулярных центров, отличающихся различной ориентацией примесных молекул H_2P в матрице n -октана. Электронные $S_1 \rightarrow S_0$ -переходы этих сайтов сдвинуты друг относительно друга на $\Delta\nu \approx 66 \text{ см}^{-1}$ (612,3/614,8 нм), что и приводит к «дублетной» картине спектра флуоресценции (рис. 2, кривая 1). Дублетная структура наблюдается и для КЛС $S_1 \leftarrow S_0$ возбуждения флуоресценции (540–620 нм), т. е. имеет место «зеркальная симметрия» $S_1 \leftrightarrow S_0$ -переходов как по частотам, так и по интенсивностям.

Как показывают КЛС возбуждения флуоресценции, в области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода каждый примесный центр имеет свой специфический спектральный контур (рис. 2, кривые 2 и 3). Как и в случае работ [4, 5], причиной этого может быть неадиабатическое вибранный взаимодействие колебательных подуровней состояния S_1 с уровнем S_2 . Прежде всего, обращает внимание существенное различие квазилинейчатой структуры спектров двух примесных центров в области их 0–0-перехода $S_2 \leftarrow S_0$ (область 515–520 нм). Для примесного центра 612,3 нм в этой области наблюдается достаточно интенсивная одиночная квазилиния при 518,1 нм, тогда как для примесного центра 614,8 нм – три квазилинии. Линии КЛС возбуждения флуоресценции для области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода заметно уширены по сравнению с

линиями $S_1 \leftrightarrow S_0$ -переходов вследствие быстрых процессов внутренней конверсии с уровней S_2 -состояния, сокращающих их время жизни, и увеличивая тем самым однородное уширение.

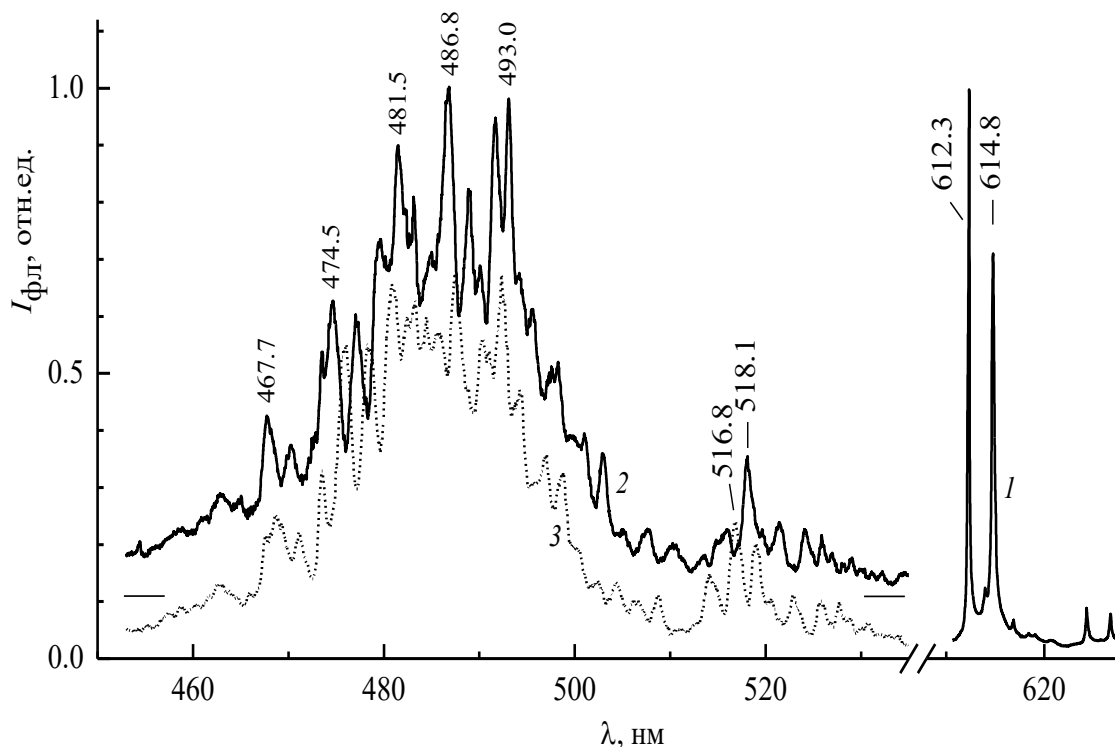


Рис. 2. КЛС H_2P в n -октане при 4,2 К:

- 1 – головной «дублет» КЛС флуоресценции (возбуждение в области 360–590 нм);
- 2 – КЛС возбуждения флуоресценции в области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода ($\lambda_{\text{пер}} = 612,3$ нм);
- 3 – КЛС возбуждения флуоресценции в области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода ($\lambda_{\text{пер}} = 614,8$ нм)

Оценка энергетических интервалов между электронными уровнями S_2 и S_1 ($\Delta E_{S_2S_1}$) каждого примесного центра дает следующие результаты: $\Delta E_{S_2S_1}$ для примесного центра 612,3 нм составит величину ~ 2970 см^{-1} ; для примесного центра 614,8 – $\Delta E_{S_2S_1} \approx 3090$ см^{-1} (здесь положение центра трёх квазилиний (516,8 нм) в области 0–0-перехода $S_2 \leftarrow S_0$ принято грубо за положение S_2 -уровня). Согласно данным [7], молекула H_2P имеет валентное $C_{\beta}H$ -колебание с частотой ~ 3100 см^{-1} . Следовательно, рассматриваемое неадиабатическое вибронное взаимодействие, которое носит резонансный характер, в данной спектральной области будет в большей степени проявляться для примесного центра 614,8 нм. В результате, в области 0–0-перехода $S_2 \leftarrow S_0$ H_2P этого примесного центра наблюдается конгломерат квазилиний, возникающих при взаимодействии колебательных подуровней состояния S_1 с уровнем S_2 из-за их близости (резонанса). Квазилиниям, возникающим в области вибронного резонанса Ферми, интенсивность «донируется» от линии 0-0-перехода $S_2 \leftarrow S_0$ [4, 5].

Сложно структурированная полоса КЛС возбуждения флуоресценции для

каждого из двух типов примесных центров H_2P в *n*-октане (область 450–510 нм), соответствует электронно-колебательным спутникам чисто электронного $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода (рис. 2, кривые 2 и 3). Распределение интенсивностей квазилиний в этой области существенно отличается для каждого центра, а нерегулярность частот затрудняет интерпретацию спектров. Вероятнее всего здесь также необходимо учитывать проявление эффекта неадиабатического электронно-колебательного взаимодействия уровней. Отметим, что в работе [8] зарегистрированы высоко-разрешенные спектры возбуждения флуоресценции H_2P в низкотемпературной матрице неона (4 К) для области $S_2 \leftarrow S_0$ -перехода (имеют большое сходство с квазилинейчатыми спектрами настоящей работы), но анализ электронно-колебательного взаимодействия возбужденных уровней не выполнен.

Заключение

Обнаружено неадиабатическое вибронное взаимодействие колебательных подуровней состояния S_1 с уровнем S_2 примесных центров порфина в матрице *n*-октана при 4,2 К. Показано, что неадиабатическое электронно-колебательное взаимодействие носит резонансный характер и в большей степени проявляется для примесного центра 614,8 нм, у которого $S_2 - S_1$ интервал близок к частоте валентного $C_{\beta}H$ -колебания. Результаты показывают, что учёт эффекта вибронного аналога резонанса Ферми, проявляемого для многих молекул класса порфиринов, необходим при разработке физических принципов функционирования новой элементной базы молектроники.

Библиографические ссылки

1. Разумов В. Ф. Молекулярная электроника – проблемы и перспективы // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Том 76. № 2. С. 223–226.
2. Плотников Г. С., Зайцев В. Б. Микроэлектроника: основы молекулярной электроники: учебник для вузов – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2025. 166 с.
3. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С.68-71.
4. Арабей С. М. Проявление вибронного аналога резонанса Ферми в квазилинейчатых спектрах порфиринов: эксперимент и теоретический анализ / С. М. Арабей, В. А. Кузьмицкий., К. Н. Соловьев // Оптика и спектр. 2007. Т. 102. С. 765–777.
5. Arabei S. M. Complicated Fermi-type vibronic resonance: Untangling of the single-site quasi-line fluorescence excitation spectra of a methylated dibenzoporphin / S. M. Arabei, V. A. Kuzmitsky, K. N. Solovoyov // Chem. Phys. 2008. Vol. 352. P. 197–204.
6. Preparation of porphin, substituted porphin and metal chelates thereof / Patent 3.579.533 (USA). / R. G. Yalman, Y. Springs. – Offic. Gazette, 1971, v.886, No.3.
7. Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния. / К. Н. Соловьев [и др.] – Мн.: Наука и техника, 1985. 415 с.
8. Radziszewski J.G. FT Visible Absorption Spectroscopy of Porphine in Noble Gas Matrices / J. G Radziszewski, J. Waluk, J. Michl // J. Mol. Spectrosc. 1990. Vol.140. P. 373–389.