

## СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БГАТУ В РАМКАХ МЕЖДУНАРОДНОГО БЕЛОРУССКО-ФРАНЦУЗСКОГО НАУЧНОГО СОТРУДНИЧЕСТВА

*Арабей С.М., доктор физ.-мат. наук, доцент;*

*Чернявский В.А., кандидат физ.-мат. наук;*

*Павич А.А., аспирантка;*

*Нехайчик А.А., старший преподаватель,*

*УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»  
г. Минск, Республика Беларусь*

### **Введение**

Международное научно-техническое сотрудничество – одно из наиболее динамично развивающихся направлений деятельности многих кафедр Учреждения образования «Белорусский государственный аграрный технический университет» (БГАТУ), которое включает совместную с иностранными учеными научную работу, обмен ее результатами, опытом подготовки высококвалифицированных специалистов. Несмотря на приоритет сельскохозяйственной направленности международного научного сотрудничества БГАТУ, в университете немаловажное значение придается и фундаментальным естественнонаучным исследованиям. В частности, в БГАТУ сложились прочные и плодотворные научные связи с Орсэйским Институтом молекулярных наук Университета Париж-11 (ОИМН, г. Орсе, Франция). Фундаментальные исследования, выполняемые в рамках нескольких совместных белорусско-французских проектов между БГАТУ и ОИМН в период 2009-2012 годов (при непосредственной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Национального центра научных исследований Франции), касаются исследований стимулированного излучения биологически важными тетрапиррольными (хлорофиллоподобными) молекулами в матрицах благородных газов – нового явления обнаруженного и исследуемого учеными Беларуси и Франции, как результат сложившегося сотрудничества. Была реализована серия совместных экспериментов, показавшая практическую значимость исследований – возможность применения тонкопленочных материалов, окрашенных тетрапиррольными соединениями для создания перестраиваемых микролазеров, а также световых трансформаторов лазерного излучения видимого диапазона. Стратегически белорусско-французские исследования нацелены на разработку научных принципов, позволяющих управлять спектральными, кинетическими и энергетическими характеристиками такого рода излучения.

В настоящей работе, на примере исследований молекул тетрабензопорфина ( $H_2TBP$ ), внедренных в матрицу молекулярного азота, раскрывается направление научного белорусско-французского сотрудничества БГАТУ и ОИМН в области молекулярной спектроскопии и фотохимии многатомных органических хлорофиллоподобных соединений в низкотемпературных матрицах благородных газов (неон, аргон, криптон, ксенон) или матрице молекулярного азота.

### **Основная часть**

Молекулы свободного основания тетрабензопорфина выбраны для спектральных исследований по двум причинам: 1)  $H_2TBP$  имеет рекордно узкие электронно-колебательные полосы в спектрах поглощения и флуоресценции в матрицах предельных углеводородов – матрицах Шпольского и 2) обладает высокой скоростью фотоиндуцированной NH-таутомерии, как результата попарного перемещения центральных атомов водорода к соседним атомам азота при фотовозбуждении. Структурная формула исследуемого соединения представлена на рисунке 1.

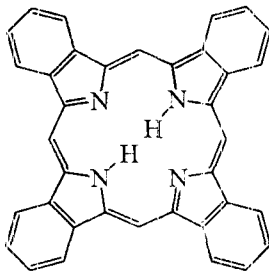


Рисунок 1 – Структурная формула молекулы  $H_2TBP$ .

Для получения низкотемпературных матриц азота (или матриц благородных газов), допированных тетрапиррольными молекулами, французской стороной было разработано и изготовлено специальное устройство, сопряженное с гелиевым криостатом [1, 2]. При нагревании молекул  $H_2TBP$ , находящихся в твердом кристаллическом состоянии, в результате сублимации, происходит процесс перехода молекул из связанного состояния (кристаллического) в свободное (парообразное, молекулярное). Образованные пары тетрапиррольных молекул вовлекались потоком используемого газа – молекулярного азота, образуя газособразную смесь  $H_2TBP/N_2$ . Полученная смесь осаждалась на сапфировом окне, охлажденном до  $\sim 20$  К, в виде тонкопленочных окрашенных матриц. Газовые потоки с скоростью 10 ммоль/ч обеспечивали матричную изоляцию тетрапиррольных молекул в их мономерной форме. Типичные толщины получаемых окрашенных матриц были около 250 мкм. Для возбуждения флуоресценции и стимулированного излучения (СИ) примесными молекулами использовался лазер на красителях (DCM, Rh610 или Rh6G красители), накачиваемый импульсным YAG-лазером (вторая гармоника) или эксимерным XeCl-лазером. Флуоресценция регистрировалась через монохроматор HRS Jobin-Yvon с использованием быстродействующей CCD-камеры (ANDOR, модель DH-720). Все результаты получены при 8 К.

Спектр поглощения тонкопленочной окрашенной матрицы  $H_2TBP/N_2$  претерпевает заметные изменения по сравнению со спектром поглощения пиридинового раствора  $H_2TBP$  (см. рисунок 2). Гипсохромное смещение полос поглощения  $H_2TBP/N_2$  на  $\sim 10$  нм ( $\lambda_{S_1 \leftarrow S_0}^{00} = 653,4$  нм) свидетельствует об уменьшении взаимодействия примесных молекул с матричным окружением  $N_2$  по сравнению с пиридиновым. При этом полуширины спектральных полос уменьшаются в  $\sim 3,5$  раза: к примеру, полоса чисто электронного  $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода сужается от  $\sim 265$   $cm^{-1}$  в пиридине (653,4 нм) до  $\sim 75$   $cm^{-1}$  в  $N_2$  (653,4 нм). Такой же порядок сужения и электронно-колебательных полос.

При возбуждении в области  $Q_y$ -полосы поглощения (лазер на красителях ( $\lambda_{возб} = 582,7$  нм,  $P_{возб} \approx 10$  мВт), накачиваемый импульсным наносекундным (10 нс, 10 Гц) Nd:YAG лазером) спектр флуоресценции  $H_2TBP/N_2$  при 8 К имеет вид, изображенный на рисунке 3, кривая 1: интенсивная полоса чисто электронного  $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода при 653,8 нм и слабоинтенсивные полосы, соответствующие вибранным переходам (область 660-740 нм). Полученный спектр обладает сходством с квазилинейчатым спектром флуоресценции  $H_2TBP$  в  $n$ -октане при 4,2 К [3], где наиболее интенсивной вибронной полосой является полоса соответствующая низкочастотному нормальному колебанию  $\sim 220$   $cm^{-1}$  (полоса при 663,0 нм). При увеличении мощности импульсного лазерного возбуждения ( $P_{возб} \approx 30$  и 100 мВт) в области высокочастотной вибронной полосы спектра флуоресценции при  $\sim 731$  нм появляются две интенсивные линии при 730,7 и 731,0 нм (рисунок 3, кривые 2 и 3). Обращает внимание резкое сужение этих линий (до  $\sim 5$   $cm^{-1}$ ) и зависимость их относительных интенсивностей от мощности лазерного возбуждения. Изменение длины

волны лазерного возбуждения в области 579-587 нм не приводит к появлению новых интенсивных линий в наблюдаемом спектре.

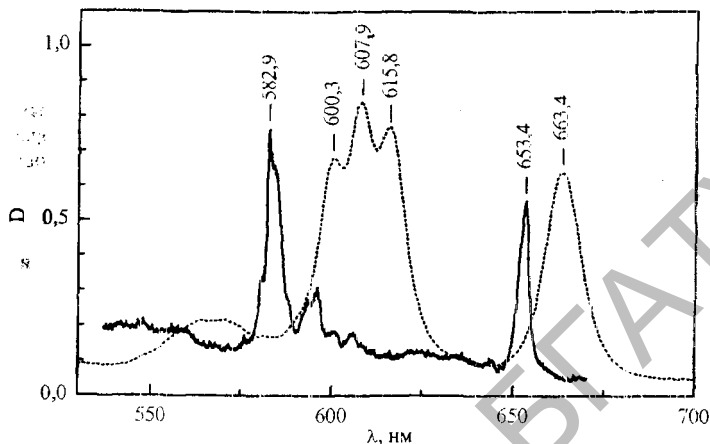


Рисунок 2 – Длинноволновая область спектра поглощения  $H_2TBP$  в пиридине при 293 К (пунктирная линия) и матрице молекулярного азота при 8 К (сплошная линия)

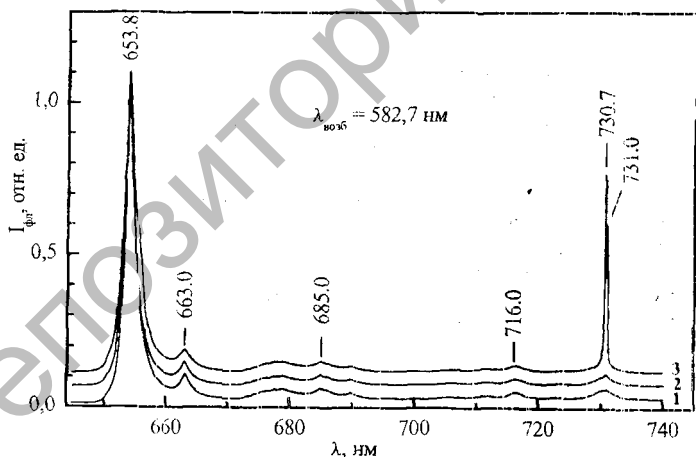


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции и стимулированного излучения молекулами  $H_2TBP$  в матрице  $N_2$  при 8 К ( $\lambda_{возб} = 582,7$  нм;  $P_{возб} \approx 10$  (1), 30 (2) и 100 (3) мВт)

Имеет место только изменение относительных интенсивностей линий при 730,7 и 731,0 нм. По аналогии с [1], в работе [2] сделан вывод, что излучение при 730 нм молекулами  $H_2TBP$  усиливается, когда интенсивность возбуждающего лазера превышает некоторую величину. При этом достигается инверсия населенности между  $Q_1(3-0)$ -уровнем и вибранным подуровнем основного электронного состояния – возникает ситуация, когда к

спонтанному флуоресцентному излучению добавляется стимулированное излучение. Анализ спектральных данных показывает, что процесс СИ молекулами  $H_2TBП$  реализуется при переходе между  $Q_x(0-0)$ -уровнем и электронно-колебательным подуровнем с энергией  $\sim 1615 \text{ см}^{-1}$  основного электронного состояния. Этот энергетический подуровень соответствует возбуждению валентных  $C_aC_m$  колебаний метиновых мостиков  $B_{1g}$ -типа симметрии [4] в  $S_0$ -состоянии.

Кроме того, в работе выполнены исследования NH-таутомерии молекул  $H_2TBП$  в матрице  $N_2$ . Установлено, что процесс взаимопревращения двух типов примесных центров тетрабензопорфина в матрице имеет низкую эффективность, обуславливающую практически полное отсутствие влияния фотохимической трансформации спектра поглощения на интенсивность стимулированного излучения.

### **Заключение**

Результатом белорусско-французского сотрудничества между БГАТУ и ОИМН явились фундаментальные исследования спектрально-люминесцентных свойств низкотемпературных матриц благородных газов и азота, окрашенных тетрапиррольными молекулами, для которых имеет место частичное снятие неоднородного уширения спектральных полос за счет формирования ограниченного числа типов примесных центров. Обнаружено, что под воздействием импульсного лазерного возбуждения в  $Q_x$ - или  $Q_y$ -полосы поглощения свободного основания тетрабензопорфина (также как и других порфиринов и фталоцианинов), к их спонтанному флуоресцентному излучению добавляется стимулированное излучение, проявляющееся в увеличении интенсивности одной или нескольких вибронных флуоресцентных линий (результат инверсии населенности между  $Q_x(0-0)$ -уровнем и вибронным подуровнем с энергией  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$  основного электронного состояния).

За время многолетнего сотрудничества БГАТУ и ОИМН накоплен большой опыт двусторонних связей, плодотворных контактов белорусской и французской научных школ, апробировано многообразие форм сотрудничества: взаимные консультации, разработка научных прогнозов, кооперирование при проведении научных исследований, сотрудничество в области научно-технической информации. Все это помогло двум сторонам выбирать такие из них, которые в наибольшей степени соответствуют научным интересам и особенностям материально-технических баз. Регулярными стали визиты маститных французских ученых в БГАТУ для выполнения физико-химических экспериментов и белорусских ученых в ОИМН для выполнения низкотемпературных спектральных исследований.

Активная политика Белорусского государственного аграрного технического университета в области зарубежного научного сотрудничества способствует формированию за рубежом благоприятного научного облика университета и в целом Республики Беларусь. Научно-техническое сотрудничество с современными научно-исследовательскими центрами различных стран мира дают возможность заимствовать передовой опыт подготовки специалистов высшей квалификации, новейшую технологию проведения научных исследований, совместно решать сложные современные научно-технические задачи.

### **Литература**

1. Amplified emission of phthalocyanine isolated in cryogenic matrices / N. Dozova [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol.10. – P.2167-2174.
2. Unveiled optical properties of tetrapyrrolic pigments in cryogenic environments”/ C. Crépin [et al.] // Low Temperature Physics – 2010. – Vol.36, No.5. – P.451-457.
3. Арабей, С.М. Влияние температуры на электронные спектры тетрабензопорфина в н-октане / С.М. Арабей // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т.57, №1-2. – С.56-61.
4. Анализ электронно-колебательных спектров тетрабензопорфина на основе расчета нормальных колебаний / С.Ф. Шкирман [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1999. – Т.66, №3. – С.375-382.