

Л. В. ИОГАНСЕН

НИЗКОЛЕЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ В МОДЕЛИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 I 1972)

Исследования люминесценции порфиринов и фталоцианинов, стимулированные важной ролью, которую порфирины играют в биологии, пока не привели к ясному пониманию их электронного строения. Так, например, обнаруженные по методу Шпольского ⁽¹⁾ чрезвычайно сложные мультиплеты в спектрах порфиринов и фталоцианинов имеют непонятную природу, причем установлено ⁽²⁾, что некоторые компоненты мультиплетов нельзя приписать различным центрам. Недавно у всех металлофталоцианинов обнаружено очень слабое свечение в области 9000—10 000 см⁻¹ ⁽³⁾, характеристики которого, как отмечается, непонятны и требуют фундаментального квантовомеханического исследования.

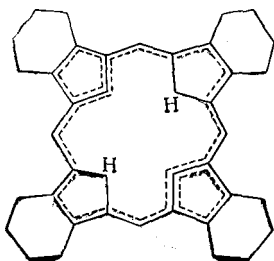


Рис. 1. Вигнеровские цепочки, содержащие 5 и 18π-электронов в порфириновом кольце (пунктир)

Эта ситуация оправдывает нашу попытку применить модель коллективных π-электронных движений в ее простейшем виде ⁽⁴⁾ к этим сложным молекулам. К тому же модель без каких-либо дополнительных предположений предсказывает для них до сих пор неизвестные полосы синглетного электронного поглощения (а возможно, и свечения) в области 5000 и 10 000 см⁻¹, а также мультиплетное расщепление основного терма. Мы предполагаем конкретные эксперименты по проверке этих предсказаний.

На рис. 1 пунктиром изображены некоторые возможные π-электронные вигнеровские цепочки в порфириновом кольце. Для малых колец число π-электронов $n = 5$, для большого кольца $n = 18$. Уровни энергии вигнеровских цепочек с любым n , нумеруемые квантовым числом квази-момента M , равны ⁽⁴⁾

$$E_{n,M} = \frac{\hbar^2}{2(nm)a^2} x_{nM}^2; \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1)$$

x_{nM} определяется из уравнения

$$P_n \frac{\sin x}{x} + \cos x = \cos \left(2\pi \frac{M}{n} \right); \quad P_n = (n^2 \delta) \frac{ma}{\hbar^2}, \quad (2)$$

m — масса электрона, $\hbar$ — постоянная Планка, $\delta = 0,5$ эв·Å, a — длина звена цепочки. Полагая $a = 1,39$ Å, получим

$$E_{n,M} = \frac{1,95 \text{ эв}}{n} x_{nM}^2; \quad P_n = 0,092 n^2. \quad (3)$$

Полагая $a = \frac{\pi}{3} 1,39$ Å, получим

$$E_{n,M} = \frac{1,78 \text{ эв}}{n} x_{nM}^2; \quad P_n = 0,096 n^2. \quad (4)$$

На рис. 2 изображены синглетные уровни для $n = 5$ и $n = 18$, вычисленные по формулам (3) и (4). Для $n = 18$ переход во вторую зону

($\sim 2,8$ эв) соответствует поглощению в области $4500 \text{ \AA}$, что близко к наблюдаемой полосе Соге. Для $n = 5$ уровень первой зоны ($E_{M=2} \sim 1,9$ эв) соответствует полосе в области $6500 \text{ \AA}$, ответственной за флуоресценцию. Вопросы о связи между пятичленными кольцами и возникающем расщеплении уровней с $n = 5$, а также о роли атома металла, вызывающего деформацию кольца ⁽⁵⁾, мы не будем здесь обсуждать.

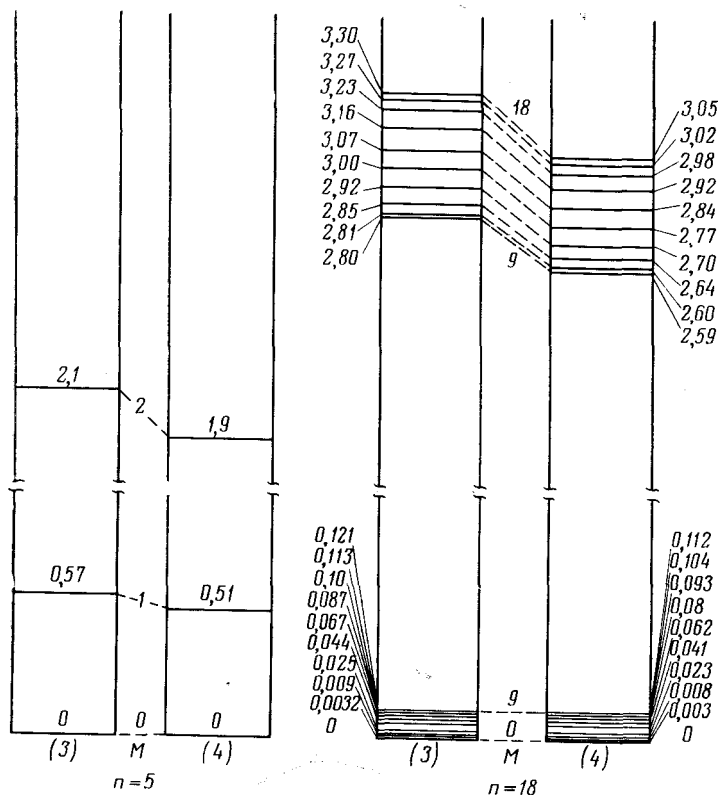


Рис. 2. Нижние уровни энергии (эв) вигнеровских цепочек, содержащих $n = 5$ и $n = 18$ π -электронов, вычисленные по формулам (3) и (4)

Из рис. 2 видно, что для $n = 5$ имеется уровень $E_{M=1} \sim 0,5-0,6$ эв, поэтому следует искать слабое поглощение и свечение в области $4000-5000 \text{ см}^{-1}$. Одновременное возбуждение уровня $E_{M=1}$ в двух пятичленных кольцах (подобно тому, как это предполагается нами в молекуле ферроцена ⁽⁶⁾, где недавно также обнаружены ранее не известные низколежащие полосы слабого поглощения ⁽⁷⁾) должно давать синглетный π -электронный уровень порфинового кольца в области $1-1,2$ эв ($\sim 8000-10\,000 \text{ см}^{-1}$). Последний можно связать с теми из наблюдаемых в работе ⁽³⁾ полос, которые не удастся интерпретировать как фосфоресценцию. Возбуждения первой зоны для $n = 18$ вызывают многократное расщепление основного электронного состояния молекулы. Первая разность равна $0,003$ эв ($\sim 25 \text{ см}^{-1}$), что сравнимо с наблюдаемым расщеплением в мультиплете ⁽²⁾. Возможно, некоторые из наблюдаемых во флуоресценции нерезонансных компонент мультиплета связаны с расщеплением основного состояния. Можно предположить эксперимент с целью поиска этих компонент в спектре поглощения, который для этого следует наблюдать через достаточно короткое время после сильной вспышки и последующей флуоресценции, в результате которой уровни первой зоны для $n = 18$ будут заселены, и еще не успеют вымерзнуть.

Непосредственное наблюдение предсказанных низких уровней оптическим методом, по-видимому, трудно осуществимо, ввиду ожидаемой малой активности их в поглощении, как это имеет место и в бензоле ⁽⁸⁾. Можно думать, что при возбуждении медленными электронами ⁽⁹⁻¹²⁾, как и в бензоле, низкие резонансы возбуждения порфиринов и фталоцианинов сильно проявятся. Метод неупругой ⁽¹³⁾ и упругой резонансной ^(14,15) туннельной электронной спектроскопии представляется наиболее подходящим для точного измерения положения предсказанных низких уровней.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности
Москва

Поступило
17 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, УФН, 80, № 2, 255 (1963). ² Р. И. Персонов, О. Н. Коротаев, ДАН, 182, № 4, 815 (1968). ³ P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Riesckhoff, J. Chem. Phys., 55, № 8, 4131 (1971). ⁴ Л. В. Иогансен, ДАН, 189, № 2, 281 (1969). ⁵ M. S. Fischer, C. Weiss jr., J. Chem. Phys., 53, № 8, 3121 (1970). ⁶ Л. В. Иогансен, ДАН, 199, № 1, 142 (1971). ⁷ Y. S. Sohn, D. N. Hendricson, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 93, № 15, 3603 (1971). ⁸ Л. В. Иогансен, Ф. А. Уваров, ДАН, 189, № 3, 516 (1969). ⁹ R. N. Compton, R. H. Huebner et al., J. Chem. Phys., 48, № 2, 901 (1968). ¹⁰ J. P. Doering, J. Chem. Phys., 51, № 7, 2866 (1969). ¹¹ M. J. Hubin-Franskin, J. E. Collin, Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys., 5, № 1/2, 163 (1970). ¹² P. B. Merkel, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 55, № 3, 1409 (1971). ¹³ J. Lambe, R. C. Jaklevic, Phys. Rev., 165, № 3, 821 (1968). ¹⁴ Л. В. Иогансен, ЖЭТФ, 45, № 2, 207 (1963); УФН, 86, № 1, 175 (1965). ¹⁵ И. К. Янсон, Б. И. Веркин и др., Письма ЖЭТФ, 11, 40 (1971).