

«ВЫЖИГАНИЕ ПРОВАЛОВ» В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ПИРИДИН-ИОНАМИ ПРИ 4.2 К

В. Г. Маслов

В последнее время сообщалось о появлении устойчивых «щелей» в спектрах поглощения замороженных растворов органических красителей под действием лазерного облучения при гелиевых температурах [1, 2]. Эти явления, как указывалось авторами названных работ, позволяют оценить величины однородного уширения бесфоновых линий, соответствующих 0—0-переходам красителей. В отличие от этих работ, в которых образование «щелей» вызывалось процессами переориентации молекул в матрице, нами предпринята попытка получения аналогичной «щели» посредством фотохимической реакции. Это, в принципе, могло бы дать возможность получать щели большей глубины и позволяло надеяться обнаружить колебательные повторения «щели» в области вибронной 0—1-полосы поглощения. Кроме того, уширение «щели» могло бы дать информацию о времени жизни, ответственного за фотореакцию возбужденного состояния.

В качестве объекта был выбран комплекс динк-этиопорфирина (Zn-ЭП) с димерным анион-радикалом пиридина (пиридин-ионом) [3], способный к исключительно эффективному необратимому фотопревращению в замороженном растворе с образованием анион-радикала Zn-ЭП.¹ В качестве растворителя использовалась стеклообразно замерзающая смесь тетрагидрофурана с диэтиловым эфиром (1:1). Спектры поглощения исследовались на установке, включающей в себя монохроматор ДФС-12, источник (лампа накаливания с иодным циклом), ФЭУ и самописец ЭППВ-60. Исследуемый раствор приготавливался в специальной вакуумной кювете, позволяющей производить измерения спектров в гелиевом криостате, помещаемом между выходной щелью монохроматора и ФЭУ.

Высокая фоточувствительность исследуемой системы давала возможность использовать для получения «щели» обычные газоразрядные линейчатые источники вместо лазерных.

В данных экспериментах использовалась линия неона 588.2 нм, выделяемая комбинацией стеклянных и специальных жидкостных фильтров из света, излучаемого тиратроном МТХ-90. В некоторых экспериментах использовался натриевый дублет 589.0/589.6 нм, получаемый от лампы СНА-2.

На рисунке (а) приведена запись спектра в области длинноволновой полосы комплекса Zn-ЭП с пиридин-ионом, полученная после облучения линией неона. Как мы видим, в полосе поглощения на длине волны облучения наблюдается «провал». Его форма хорошо соответствует лорентцовскому контуру $f(\nu) = \Gamma^2 / [(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2]$ с полушириной $\Gamma = 22 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, что почти на два порядка шире «провалов», описанных в работах [1, 2]. Такое расхождение не может быть объяснено различиями в источниках облучения и в системах регистрации, поскольку разрешение спектрального прибора у нас составляло около 3 см^{-1} , а ширина линии облучения также не превышала этой величины (по-видимому, была значительно меньше). Приведенная здесь ширина «провала» соответствует ранним стадиям реакции, когда по мере облучения она сколь угодно заметно не возрастала. Это исключает возможную причину уширения [2], связанную с глубиной прохождения реакции, и позволяет, учитывая лорентцовский тип контура, определить истинную полуширину однородно уширенной линии [2]: $\Delta = \Gamma/2 = 11 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Если облучение ведется натриевым дублетом (что удобнее из-за

¹ Частичная (до 20%) обратимость с образованием исходных комплексов может быть достигнута последующим облучением в длинноволновой полосе поглощения анион-радикала Zn-ЭП (850–870 нм).

большей мощности излучения), то форма «провала» отличается от лорентцовской, а ширина получается несколько большей. В остальном же поведение «провала» то же, что и при облучении линией неона. При температуре 4.2 К в темноте провал сохраняется в течение многих часов без изменений. При нагревании от 4.2 до 77 К ширина «провала» практически не меняется, но глубина уменьшается в 2—3 раза (см. рисунок, в, г). При последующем охлаждении образца до 4.2 К «провал» принимает прежний вид.

Как видно из рисунка, в, в области второй полосы поглощения ² исследуемого комплекса, являющейся вибронной 0—1-полосой [4], наблюдаются довольно отчетливые «провалы», имеющие приблизительно ту же ширину, что и «провал» в 0—0-полосе, и отстоящие от последнего на расстояния: 590, 710, 920, 1070, 1180, 1300, 1360 и 1520 ± 15 см⁻¹ (см. рисунок, в). Многие из этих расстояний в пределах указанной точности согласуются с частотами нормальных колебаний порфиринов, известными из спектров Шпольского [4]. Такие колебательные повторения «провала» 0—0-полосы, о которых, насколько нам известно, ранее не сообщалось, могут быть, в принципе, использованы для определения частот нормальных колебаний, активных в вибронных спектрах, хотя в нашем случае из-за большой ширины «провалов» хорошего разрешения добиться не удалось.

По мере облучения имеет место не только углубление «провала», но и общее снижение интенсивности во всех полосах поглощения комплекса, что, возможно, хотя бы отчасти, связано с определенным вкладом в фотореакцию обсуждаемого далее фонового сплошного поглощения комплекса. Спектр образующихся в результате реакции анион-радикалов Zn-ЭП имеет обычный вид и не отличается от спектра анион-радикалов, получаемых в этой реакции под действием белого света.

Приведенные данные (особенно температурное поведение спектров) дают основание полагать, что ширина провала в данном случае, как и в работе [2], определяется однородным уширением бесфононной линии. Столь сильное уширение этой линии, как в нашем случае, едва ли может быть объяснено различием фононных частот в основном и возбужденном электронных состояниях [5]. Против этого говорит также отсутствие заметного увеличения ширины «провала» при нагревании до 77 К.

По нашему мнению, столь сильное однородное уширение бесфононной линии обусловлено малым временем жизни соответствующего возбужденного состояния комплекса и связано с быстрой конверсией этого состояния в состояние с переносом заряда или какое-либо другое (см. далее). Оценка времени жизни этого состояния по приведенной выше величине Δ однородного уширения линии дает

$$\tau = (2\pi\Delta)^{-1} = (0.48 \pm 0.05) \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

что, независимо от причины уширения, остается нижней границей для этого времени. О правдоподобности этой оценки говорит, во-первых, отсутствие флуоресценции у комплекса, свидетельствующее о том, что рассматриваемое время меньше, чем время жизни нижнего синглетного возбужденного состояния обычного Zn-ЭП, по крайней мере, на два порядка. Это дает верхнюю границу $\tau \leq 3 \cdot 10^{-11}$ с [4]. Во-вторых, несмотря на то что ни в красной, ни в ближней ИК областях спектра у исследуемого комплекса не было обнаружено отчетливых полос, которые можно было бы уверенно отождествить с полосами переноса заряда, этот комплекс, по-видимому, все же имеет возбужденные состояния, расположенные ниже, чем низшее возбужденное состояние Zn-ЭП. Об этом свидетельствует наличие у комплекса фоточувствительности, по крайней мере, до 900—1000 нм и наличие доходящего до этих длин волн «хвоста» бесструктурного, сплошного поглощения, отсутствующего у обычного Zn-ЭП (см. рисунок, б). Учитывая это, следует полагать, что рассматриваемое время жизни едва ли может существенно превышать времена порядка нескольких пикосекунд, характерные для процессов типа внутренней конверсии [6]. Таким образом, оценка времени жизни, полученная из ширины «провала», оказывается весьма правдоподобной.

Литература

- [1] Л. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане. Письма ЖЭТФ, 20, 474, 1974.
- [2] Б. М. Харламов, Р. И. Персонов, Л. А. Быковская. Опт. и спектр., 39, 240, 1975.
- [3] Р. П. Евстигнеева, В. Г. Маслов, А. Ф. Миронов, А. Н. Сидоров. Биофизика, 16, 999, 1971.
- [4] Г. П. Гуринич, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [5] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов. «Наука», М., 1968.
- [6] R. N. Anderson, R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott. Chem. Phys. Lett., 32, 204, 1975.

Поступило в Редакцию 27 сентября 1976 г.

² Полоса с максимумом 575 нм, имеющаяся в спектре комплекса при 77 К, приведенном в работе [3], на самом деле принадлежит примеси свободного Zn-ЭП, не образовавшего комплекса с пиридин-ионами.