

*Письма в ЖЭТФ, том 17, вып. 9, стр. 463 – 466*

*9 мая 1973 г.*

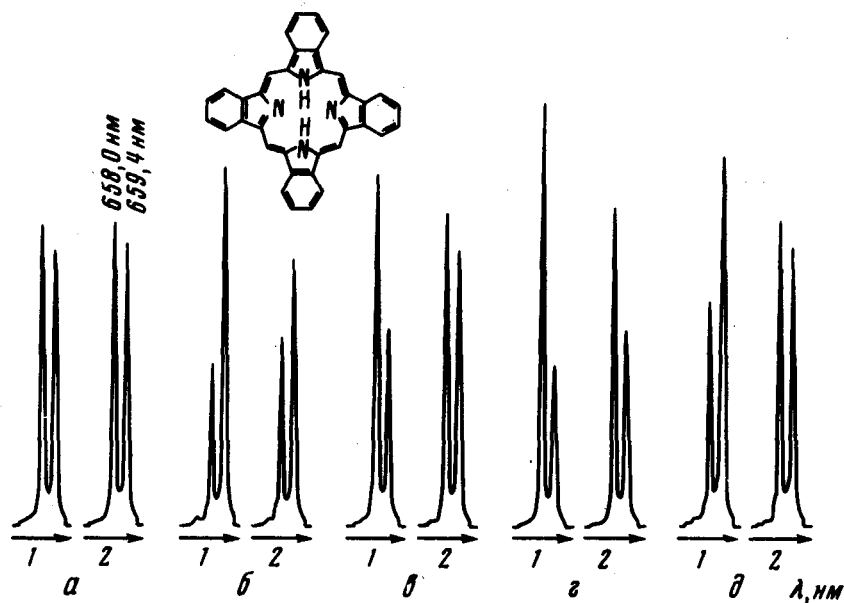
**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕНТРОВ,  
ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА "МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ"  
В ЭФФЕКТЕ ШПОЛЬСКОГО**

*К. Н. Соловьев, И. Е. Залесский, В. Н. Котло,  
С. Ф. Шкирман*

В работе Персонова и Коротчаева [ 1 ] было обнаружено явление обратимых изменений в квазилинейчатых спектрах протопорфирина при воздействии излучения гелий-неонового лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ , т. е. в области головного "мультиплета") при  $4,2^\circ\text{K}$ . Сложный характер "мультиплета" для данного соединения затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. Вместе с тем очевидно, что исследования подобных изменений в "мультиплетной" структуре существенны для решения проблемы "мультиплетности" в эффекте Шпольского. Благодаря удачному выбору объекта исследования – тетрабензопорфина (ТБП), – имеющего простую "дуб-

летную" структуру квазилинейчатых спектров, нами получены экспериментальные данные, проясняющие природу явления фотопревращений центров в кристаллических матрицах Шюльского.

Для выбора объекта исследования, наряду с простотой "мультиплета" при 77°К [ 2 ] ("дублет" близких по интенсивности квазилиний), было существенно следующее обстоятельство. Для ТБП нами отмечена максимальная скорость деполаризации в обнаруженном недавно эффекте изменения степени поляризации флуоресценции стеклообразных твердых растворов под действием возбуждающего света [ 3]. Этот эффект наблюдается только у безметалльных порфиринов (не наблюдается у металлопорфиринов и хлоринов) и следовательно обусловлен внутренним перемещением двух центральных протонов в порфириновом кольце (см. структурную формулу на рисунке) [ 3]. В настоящей работе измерения производились при 77°К для замороженных растворов ТБП в *n*-октане при обычной, не лазерной монохроматизации возбуждающего света.



Спектрограммы головного "дублета" флуоресценции тетрабензопорфина в *n*-октане при 77°К, записанные непосредственно после начала возбуждения (1) и после 8 мин воздействия возбуждающего света (2): а -  $\lambda_{\text{возб}} = 413,2 \text{ нм}$ ; б -  $\lambda_{\text{возб}} = 427,8 \text{ нм}$ ; в -  $\lambda_{\text{возб}} = 413,2 \text{ нм}$ ; г -  $\lambda_{\text{возб}} = 428,4 \text{ нм}$ ; д -  $\lambda_{\text{возб}} = 413,2 \text{ нм}$ . Время записи одной спектрограммы - 1 мин

На основании исследования спектров возбуждения при монохроматической регистрации одной из компонент "дублета" флуоресценции мы установили, что "дублетная" структура в случае ТБП обусловлена существованием двух типов центров. Аналогичный результат был впервые получен для коронена Свищевым [ 4], сделавшим такой же вывод. Однако впоследствии появились данные, свидетельствующие как будто о том, что одному типу центров могут принадлежать несколько компонент "мультиплета" [ 5].

Обозначим центры, дающие длинноволновую компоненту (659,4 нм) в головном "дублете" флуоресценции верхним индексом 1, а коротковолновую (658,0 нм) — индексом 2. Тогда данные спектра возбуждения в соответствии с данными поляризационного спектра [6] и квазилинейчатого спектра поглощения [2] можно кратко суммировать следующим образом. 0-0-переходы с поглощением  $S_0^1 \rightarrow S_1^1$  и  $S_0^2 \rightarrow S_1^2$  резонансно совпадают с соответствующими переходами в спектре флуоресценции, что дает "дублетную" структуру с  $\Delta\nu = 32 \text{ см}^{-1}$ , переходы  $S_0^1 \rightarrow S_2^1$  и  $S_0^2 \rightarrow S_2^2$  имеют близкую частоту, что дает уширенные синглеты в спектре поглощения, и это же справедливо для переходов  $S_0^1 \rightarrow S_4^1$  и  $S_0^2 \rightarrow S_4^2$ . Для третьего электронного перехода наблюдается "дублетная" структура с тем же  $\Delta\nu$ , что и в области первого электронного перехода, но с иным расположением компонент: переход  $S_0^1 \rightarrow S_3^1$  оказывается более коротковолновым, иначе говоря, расстояние между уровнями  $S_1$  и  $S_3$  для первого типа центров на  $64 \text{ см}^{-1}$  больше, чем для второго.

При возбуждении в максимуме квазилинии, соответствующей 0-0-переходу  $S_0 \rightarrow S_4$  ( $\lambda = 413,2 \text{ нм}$ ), наблюдается "дублетная" структура спектра флуоресценции с соотношением интенсивностей в головном "дублете" 1,1:1, которое не зависит от времени (рис. а). При переходе к селективному возбуждению с частотой 0-0-перехода  $S_0^1 \rightarrow S_3^1$  сначала наблюдается более высокая интенсивность квазилиний первого типа центров, а затем под воздействием возбуждающего света эта интенсивность уменьшается со временем, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению, причем интенсивность квазилиний второго типа центров несколько возрастает (рис. б). Если после этого выдержать образец в темноте (при 77°K), то достигнутое соотношение интенсивностей не изменяется. Если же перейти к неселективному возбуждению с частотой перехода  $S_0 \rightarrow S_4$ , то интенсивность квазилиний второго типа центров оказывается повышенной, а затем со временем под действием света устанавливается исходное соотношение компонент (рис. в). Таким образом, свет, поглощаемый центрами первого типа, превращает их в центры второго типа. При возбуждении второго типа центров наблюдается точно такая же картина (рис. г и д). Следует отметить, что при возвращении к неселективному возбуждению не только восстанавливается соотношение интенсивностей, но и получается исходная абсолютная интенсивность квазилиний, т. е. в условиях опыта не происходит обратимого фотохимического выцветания пигмента.

Тот факт, что превращение одного типа центров в другой происходит не полностью, объясняется главным образом недостаточным разрешением компонент "дублета"  $S_0 \rightarrow S_3$ . Для проверки этого утверждения был выполнен опыт с возбуждением в 0-0-переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ , где разрешение компонент значительно лучше, и с регистрацией вибронного перехода в спектре флуоресценции  $\nu_{00} = 801 \text{ см}^{-1}$ . В этих условиях эффект проявляется значительно сильнее.

Аналогичные факты наблюдаются у этиопорфирина и фталоцианина, причем обнаруживается корреляция скорости этого процесса со скоростью деполаризации со временем, описанной в [3], для разных соединений. По-видимому, эти явления имеют одну и ту же причину т. е. обусловлены внутренним перемещением протонов. Особенностью исследован-

ных объектов является то, что попарное перемещение двух протонов с сохранением молекулярной симметрии  $D_{2h}$  эквивалентно повороту молекулы на  $90^\circ$  (см. структурную формулу на рисунке).

Существует точка зрения, согласно которой "мультиплетность" в эффекте Шпольского обусловлена различной ориентацией примесных молекул относительно кристаллических осей [7]. Для производных порфина она находит подтверждение в соответствии поляризации переходов и "мультиплетности" [2] и в квазилинейчатых спектрах поглощения в поляризованном свете [8]. Полученные в настоящей работе данные также подтверждают эту точку зрения, поскольку перестройка молекулы, в результате которой молекула как бы поворачивается на  $90^\circ$ , приводит к превращению одного типа центров в другой.

Институт физики  
Академии наук Белорусской ССР

Поступила в редакцию  
16 марта 1973 г.

### Литература

- [ 1 ] О.Н.Коротаев, Р.И.Персонов. Оптика и спектроскопия, 32, 900, 1972.
- [ 2 ] А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Т.Ф.Качура. ДАН СССР, 161, 1313, 1965.
- [ 3 ] И.Е.Залесский, В.Н.Котло, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман. ДАН СССР, 207, 1314, 1972.
- [ 4 ] Г.М.Свищев. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 696, 1963.
- [ 5 ] Р.И.Персонов, В.В.Солодунов, О.Н.Коротаев, Э.Д.Годяев. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1272, 1970.
- [ 6 ] К.Н.Соловьев, С.Ф.Шкирман, Т.Ф.Качура. Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 767, 1963.
- [ 7 ] E. J. Bowen, V. Brocklehurst. J. Chem. Soc., 4320, 1955.
- [ 8 ] Р.И.Персонов, Л.А. Быковская. ДАН СССР, 199, 299, 1971.