

СПЕКТРЫ РКР И ПРИРОДА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА β -НИТРО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Ивашин Н.В., Терехов С.Н.

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Наличие нитро-группы в макроциклических соединениях способствует их структурной гетерогенности в основном и в возбужденных состояниях. Данный эффект может быть использован при создании флуоресцентных сенсоров вязкости и полярности среды. Присоединение нитро-заместителя к порфириновому макроциклу, как правило, сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флуоресценции. Величина эффекта варьируется в широких пределах и зависит от структуры порфирина, вязкости и полярности среды. Одна из возможных причин влияния нитро-группы на фотофизику порфиринов может быть связана с наличием у таких соединений низлежащих состояний с переносом заряда. Выяснение их положения и природы является актуальной задачей. В настоящей работе проведено исследование структуры, колебательных и электронных состояний β -нитро-тетрафенилпорфирина (ТФП-NO₂) с использованием резонансного комбинационного рассеяния (РКР) и теории функционала плотности.

Проведенные расчеты структуры и возбужденных состояний ТФП-NO₂ с учетом свойств среды показали, что в данной системе возможны электронные переходы с переносом заряда (ПЗ) с макроцикла на нитро-группу (ПЗ/М-NO₂) и с ближайшего к нитро-группе фенильного кольца на макроцикл (ПЗ/Ф1-М). Их положение при расчете полуэмпирическим методом ZINDO/S и методами нестационарной теории функционала плотности существенно отличается. При исследовании спектров РКР в низкотемпературной матрице нами обнаружено появление новых линий, интенсивность которых зависит от длины волны возбуждения и состава матрицы. Расчет колебательных состояний ТФП-NO₂ позволил связать их с асимметричными колебаниями нитро-группы и валентными СС-колебаниями фенильного кольца Ф1. Их активация связана с особенностями рассчитанной геометрии ТФП-NO₂ в состоянии ПЗ/Ф1-М. Проведенное с учетом данных РКР-спектроскопии определение энергии состояний с ПЗ позволило показать, что они не играют заметной роли в тушении флуоресценции ТФП-NO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (Задание 1.4.01).