

Электронно-колебательная динамика олигомеров порфирина в фемтосекундном эксперименте «возбуждение-зондирование»

А.В. Букреев, К.М. Михайлов, И.В. Шелаев, Ф.Е. Гостев, С.Я. Уманский, В.А. Надточенко
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

В работе исследовалась фемтосекундная динамика поглощения порфиринами света на примере ди- и тримеров тетрафинил-цинк-порфиринов, соединенных триазольными мостиками.

Электронная структура порфирина достаточно подробно исследована Мартином Гоутерманом [1]. Благодаря высокой симметрии (вплоть до D_{4h}) низшие возбужденные состояния порфирина образуют две пары вырожденных состояний: два Q состояния с меньшей энергией и два В состояния с большей.

Методом фемтосекундной спектроскопии «возбуждение-зондирование» было измерено поглощение олигомеров порфирина в области В полосы после их взаимодействия с возбуждающим импульсом с длиной волны, соответствующей Q полосе поглощения. Были обнаружены осцилляции интенсивности поглощения с частотой 390 см^{-1} [2]. Эта частота совпадает с одной из колебательных мод порфиринового кольца.

На первый взгляд, этот факт вполне ожидаем, и является следствием теоремы Яна-Теллера. Однако, как было показано, что мономеры порфирина достаточно высокой симметрии (D_{4h}) не могут демонстрировать этих осцилляций. В олигомерах симметрия нарушается заместителями (мостики соединяющие порфириновые кольца) и диполь-дипольным взаимодействием между порфириновыми кольцами. Последнее приводит к расщеплению вырожденных состояний в В полосе. Их противофазные колебания и наблюдаются в эксперименте.

На основе экспериментальных данных была построена квантово-механическая модель. В ее рамках порфириновое кольцо рассматривается, как экситон (электронная двухуровневая система), связанный с гармоническим осциллятором. Связь состоит в том, что, во-первых, электронный переход смещает положение равновесия осциллятора, а, во-вторых, положение осциллятора определяет дипольный момент электронного перехода.

Применяя второй порядок теории возмущений, находится "дырка", так называется колебательный волновой пакет в основном электронном состоянии с формально отрицательной заселенностью. Его вклад в дифференциальный спектр поглощения, называемый выцветанием, содержит интересующие нас осцилляции.

Амплитуда и разность фаз колебаний определяются одним параметром "дырки", который зависит от двух описанных параметров экситон-вибронной связи, длительности импульса, степени асимметрии порфирина и величины экситон-экситонного взаимодействия в олигомере. Численный расчет в рамках модели при определенных значениях этих параметров показал возможность возникновения осцилляций таких, какие наблюдаются в реальном эксперименте.

Кроме того, с помощью чирпирования импульса накачки возможно управлять возбуждением "дырки". Ее параметр зависит в частности от знака чирпа, что соответствует экспериментальным данным: положительный чирп в отличие от отрицательного приводит к возбуждению слабых колебаний с удвоенной частотой (780 см^{-1}).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-03-31370.

Литература

1. *Selensky R. [et al.] Excitonic Interaction in Covalently-Linked Porphyrin Dimers // Chem. Phys. -1981. –V.60, N.1. -P. 33-46.*
2. *Михайлов К.М. [и др.] Фемто-пикосекундная релаксация тримера порфирина цинка, связанного триазольным мостиком// Известия Академии наук. Серия химическая. -2014. Т.1. - С.76-81.*