

# Исследование магнитных свойств возбужденных состояний молекул порфиринов методами селективной лазерной спектроскопии

ИСАН, Троицк

*Н. И. Улицкий*

МЛСМПиНТ, Вроцлав

*В. И. Нижанковский*

## План доклада

- Введение
- Селективная спектроскопия провалов
- Магнитные свойства металлопорфиринов
- Экспериментальная установка
- Расчеты
- Экспериментальные результаты
- Анализ
- Заключение



# Введение

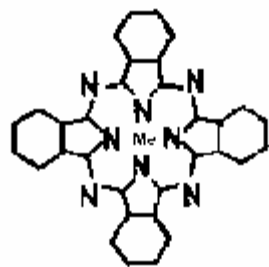
- Лаборатория электронных спектров молекул существует в ИСАН около 35 лет.
- Основная тематика:
  - Исследование электронных спектров сложных органических молекул в твердых растворах при низких температурах
  - Основные матрицы
    - Кристаллические матрицы Шпольского
    - Стеклообразные матрицы, полимеры
  - Молекулы
    - Ароматические полициклические углеводороды
    - Порфирины

## Селективная лазерная спектроскопия примесных неупорядоченных молекулярных систем

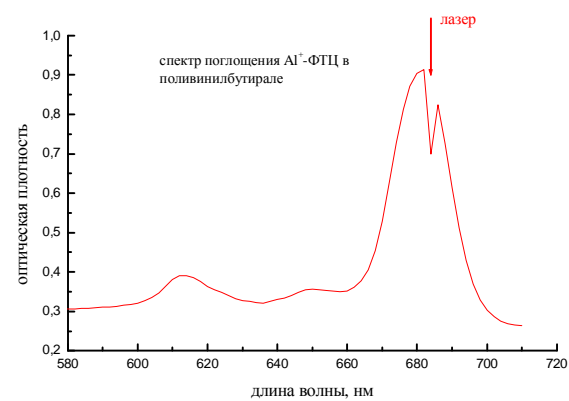
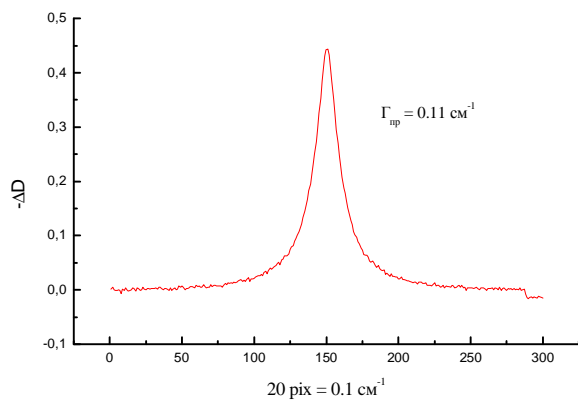
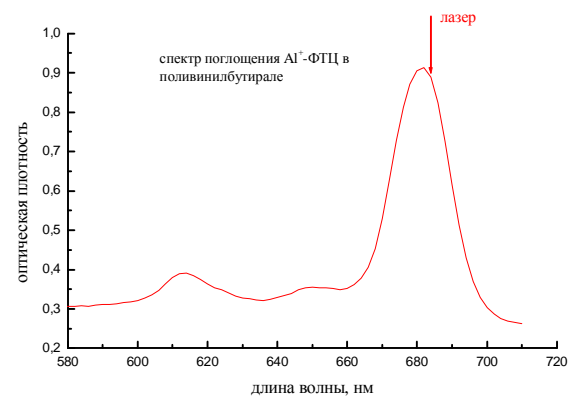
- Электронные спектры сложных органических молекул в стеклообразных матрицах уширены неоднородно и состоят из широких полос ( $\Gamma_{\text{неодн.}} \geq 100 \text{ см}^{-1}$ ) даже при низких температурах.
- Основные методы устранения неоднородного уширения
  - *Селективное возбуждение люминесценции*
  - *Лазерное выжигание узких стабильных провалов в спектрах поглощения (ВП)* позволяют увеличить спектральное разрешение в  $10^3 \dots 10^5$  раз.
- Области применения этих методов:
  - *Исследование тонкоструктурных спектров примесных молекул*
  - *Изучение свойств, строения и динамики стекол и полимеров при низких температурах*
  - *Разработка активных сред для частотно-селективных элементов памяти*
  - *Исследование фотохимических реакций в конденсированной фазе*
  - *Изучение влияния внешних полей на сложные примесные молекулы*
  - ... а также многое другое.



# Метод выжигания провалов и объекты исследований



Me = Zr, Mg, AlCl



22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН

# Основные «инструменты»

- Неперестраиваемые лазеры + спектральные приборы + широкополосные источники света
  - Широкий спектральный диапазон регистрации
  - Невысокое спектральное разрешение ( $0.5 - 2 \text{ см}^{-1}$ )
- Сканируемые одночастотные лазеры на красителях
  - Высокое спектральное разрешение ( $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и лучше), но очень дорогие и некомпактные
  - Сканируемые одночастотные диодные лазеры
    - Нет диодов для всего видимого диапазона



## Магнитные свойства состояния $S_1$ молекул порфиринов

- Молекулы свободных оснований порфиринов имеют симметрию  $D_{2h}$  и не имеют магнитного момента в синглетных состояниях.
- Молекулы Me-П в свободном состоянии имеют симметрию  $D_{4h}$ , и согласно теореме ван Флека в вырожденном состоянии  $S_1$  у этих молекул существует статический магнитный момент, направленный вдоль оси симметрии (оси z), а нижний возбужденный синглетный электронный уровень является дважды вырожденным. При помещении молекул в низкосимметричную матрицу уровень  $S_1$  расщепляется на подуровни  $Q_y$  и  $Q_x$  с расстоянием  $\Delta\nu_0$  между ними. В случае неупорядоченных полимерных матриц спектры поглощения примесных молекул уширены неоднородно, величина расщепления имеет значительную дисперсию, а средняя величина расщепления практически всегда существенно меньше, чем ширина полосы поглощения.

### **Основные особенности проявления магнитных эффектов в спектрах S-S-переходов молекул порфиринов в неупорядоченных матрицах:**

- Слабость эффектов:  $\sim 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>/кЭ (линейный),  $\sim 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>/кЭ<sup>2</sup> (квадратичный)
- Хаотическая ориентация молекул примеси по отношению к внешнему полю

## Ранние эксперименты

- До появления методов селективной лазерной спектроскопии магнитные свойства порфиринов исследовались, в основном, в матрицах Шпольского или в стеклах методом магнитного кругового дихроизма. Представляло интерес сравнить результаты, получаемые методом ВП в стеклах и в кристаллических матрицах Шпольского.
- Ряд экспериментов по исследованию эффекта Зеемана на S-S переходах был выполнен в нашем отделе в 80-е годы. Оказалось, что для молекул безметальных оснований порфиринов полученные результаты слабо зависят от типа матриц. Однако было обнаружено, что в случае молекул цинкового комплекса ФТЦ величина измеренного магнитного момента существенно меньше, чем предсказываемая теоретически и чем величины, полученные для ряда металлокомплексов порфина в кристаллических матрицах Шпольского.
- Для выяснения причин необходимо было расширить круг объектов и усовершенствовать методики измерений.



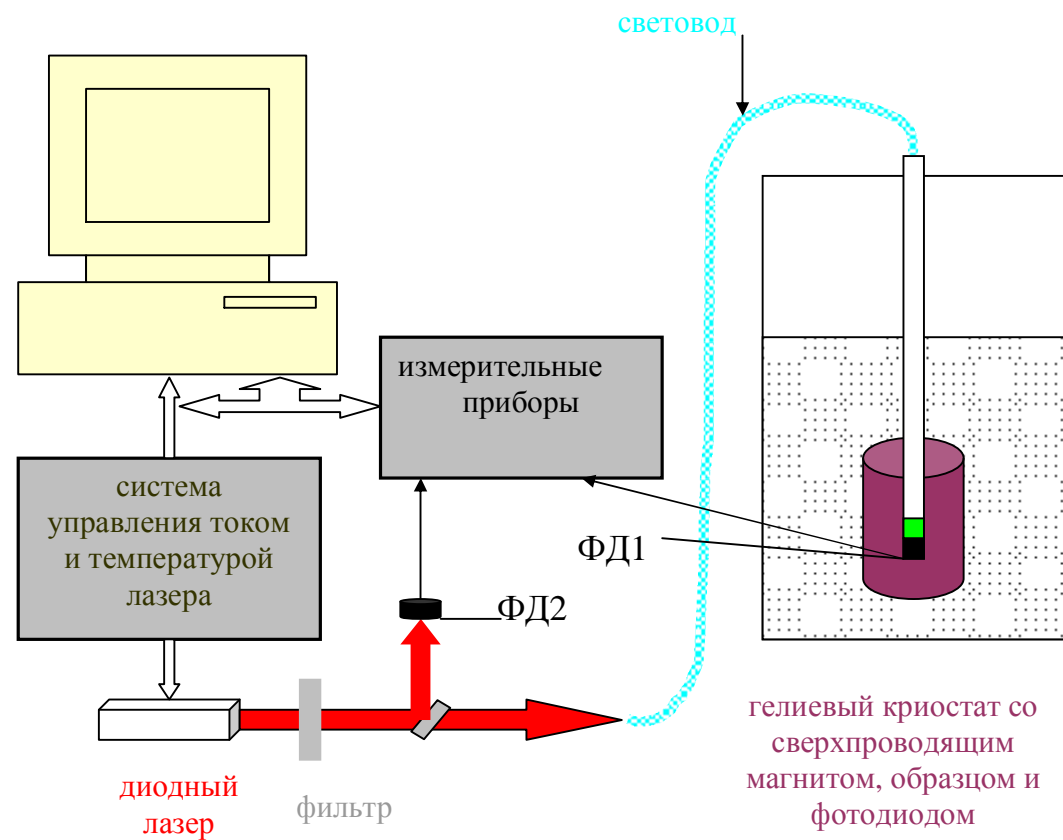
# В лаборатории сильных магнитных полей и низких температур во Вроцлаве



22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН

# Экспериментальная установка



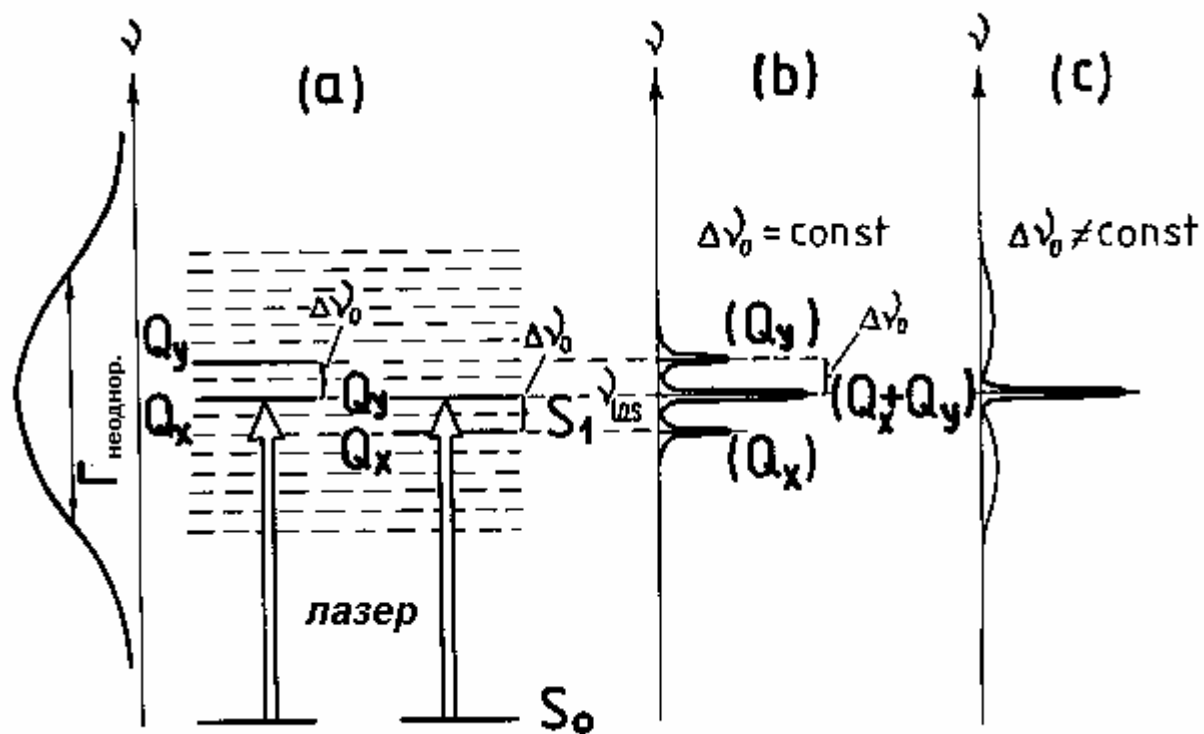
- Основные параметры лазера:  $\Delta\nu \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta\nu_{\text{скан}} \approx 1.2 \dots 2.0 \text{ см}^{-1}$ ;  $\lambda = 650 \dots 690 \text{ нм}$  (с разными диодами). Максимальное поле в соленоиде  $H = 150 \text{ кЭ}$ .

22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН



# Схема образования провала в спектре поглощения молекул металлокомплексов порфиринов в аморфной матрице



# Основные формулы

При наложении внешнего магнитного поля  $H$  линии поглощения отдельных молекул (БФЛ), образующие  $Q$  – полосу, испытывают сдвиги, величины которых могут быть получены с использованием теории возмущений для почти вырожденного случая:

$$\Delta n_H = \pm \frac{\Delta n_0}{2} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{2 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}}{\Delta n_0} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{m}$  – статический магнитный момент молекулы в вырожденном состоянии  $S_I$  (а он существует у исследуемых молекул согласно теореме ван Флека и направлен вдоль оси симметрии (оси  $z$ )); знаки + и - соответствуют верхнему ( $Q_y$ ) и нижнему ( $Q_x$ ) подуровням дублета  $S_I$ , расщепление между которыми составляет  $\Delta \nu_0$ .

Формула описывает ситуацию, когда эффект влияния внешнего поля может быть промежуточным между линейным и квадратичным. Здесь

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = m \cdot H \cdot \cos \theta, \quad (2)$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и осью  $z$  молекулы.

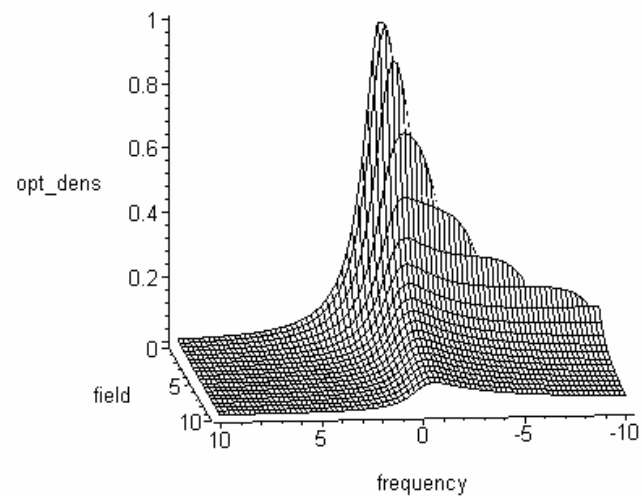
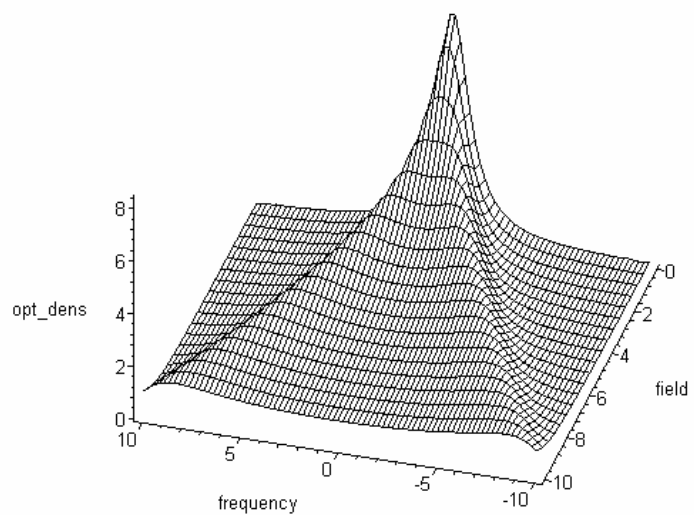
При выжигании провала в полосе поглощения его контур формируется из спектров молекул, частоты поглощения  $Q_x(0-0)$  или  $Q_y(0-0)$  которых совпадают с частотой выжигания, но молекулы при этом ориентированы хаотически как по отношению к внешнему магнитному полю, так и к векторам поляризации зондирующего и выжигающего излучения. Это приводит к довольно сложным зависимостям формы контура провала от величины поля для различных экспериментальных ситуаций. Для нашего случая общее выражение для контура провала может быть записано в следующем виде:

$$-\Delta D(n - n_{las}, H) = \Gamma_y / p \int_0^p \frac{K(q) \sin q \, dq}{(n - n_{las} - |\Delta n_H|)^2 + \Gamma_y^2} + \Gamma_x / p \int_0^p \frac{K(q) \sin q \, dq}{(n - n_{las} + |\Delta n_H|)^2 + \Gamma_x^2}, \quad (3)$$

где  $\Gamma_y$  и  $\Gamma_x$  – однородные ширины БФЛ подуровней  $Q_y$  и  $Q_x$ , а  $K(q) = \text{const} (3 + 2\cos^2 q + 3\cos^4 q)$ .



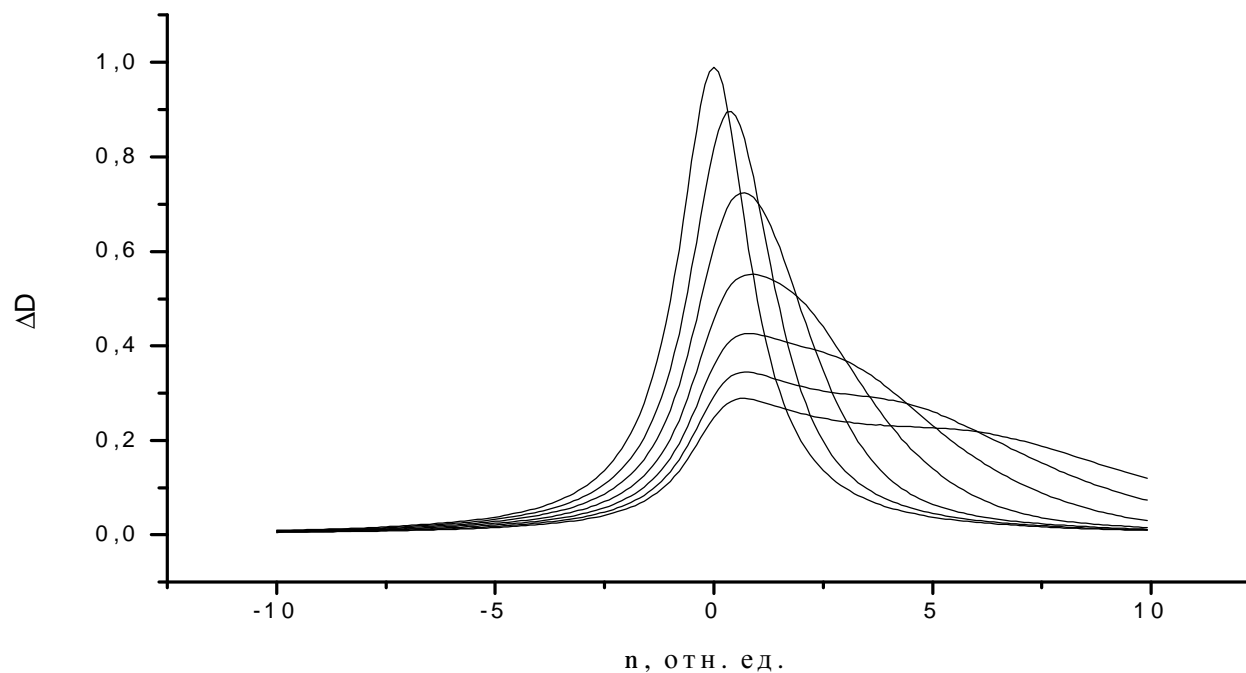
## Зависимость формы контура провала от величины внешнего поля в случае линейного (слева) и квадратичного эффекта



22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН

## Зависимость формы контура провала от величины внешнего поля



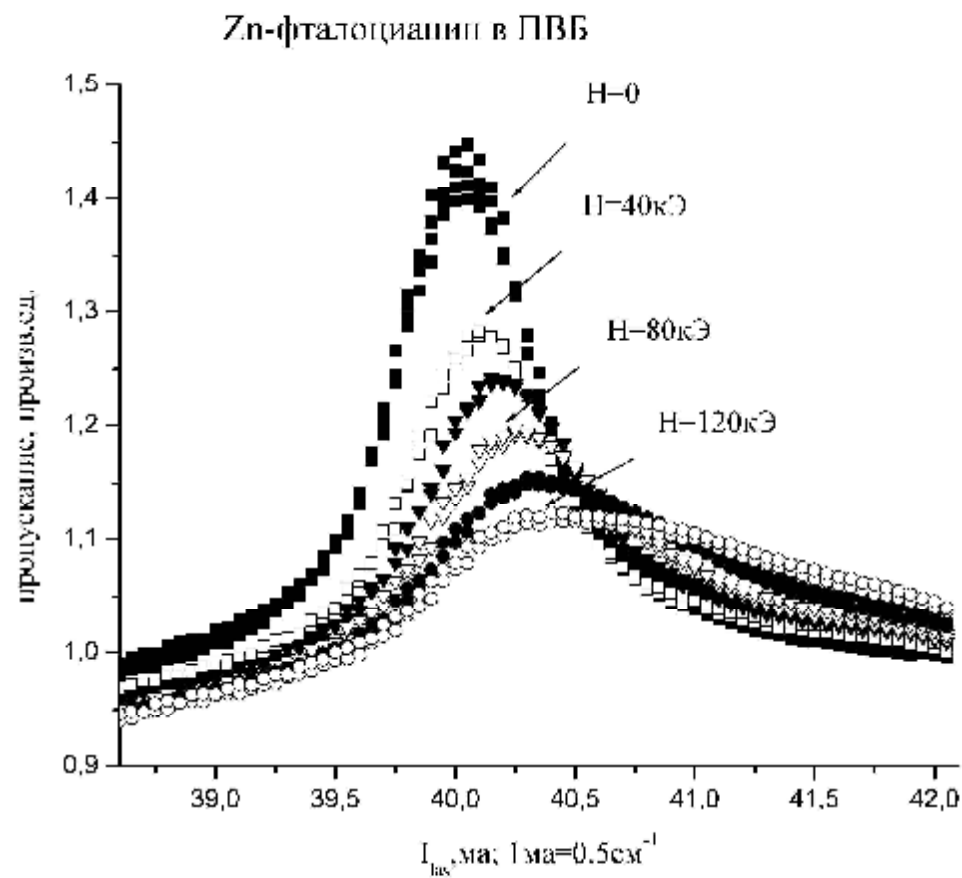
- Результаты расчетов по формулам 1-3 для случая  $\delta/(\Gamma/2)=100$ ,  $H/(\Gamma/2)=0...35$ .

22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН



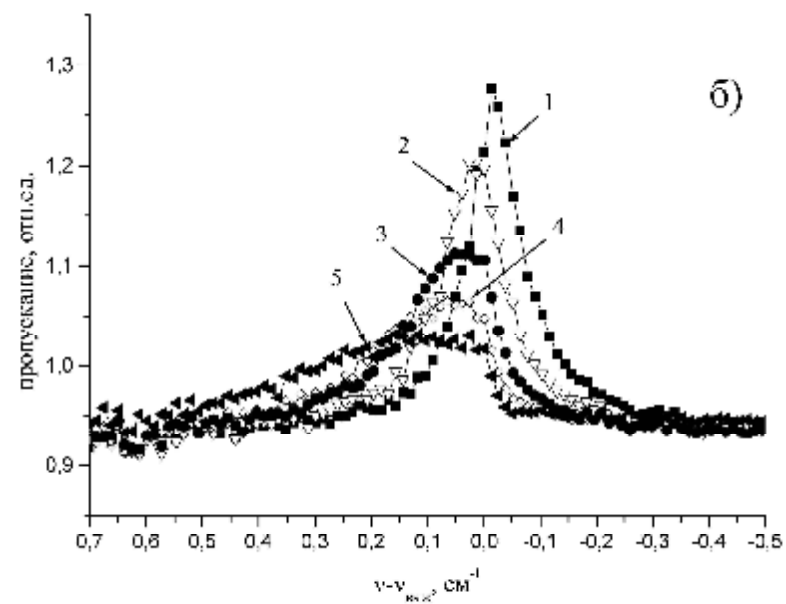
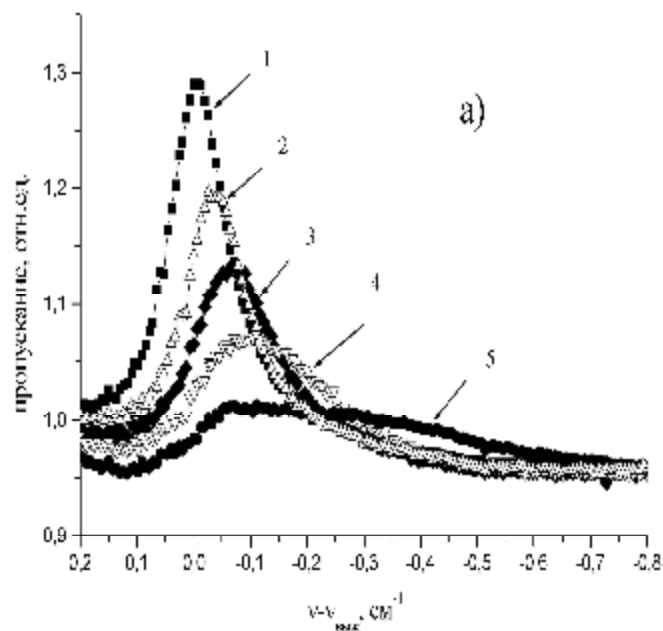
## Экспериментальная зависимость контура провала от величины внешнего магнитного поля



22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН

## Экспериментальная зависимость контуров провалов от величины внешнего магнитного поля



- *Al<sup>+</sup>-ФТЦ в ПВБ*; а) провал выжжен при  $H=0$ , зарегистрирован при  $H=0$  кЭ(1),  $H=40$  кЭ(2),  $H=60$  кЭ(3),  $H=80$  кЭ(4),  $H=120$  кЭ(5); б) провал выжжен при  $H=120$  кЭ, зарегистрирован при  $H=120$  кЭ(1),  $H=110$  кЭ(2),  $H=100$  кЭ(3),  $H=90$  кЭ(4),  $H=70$  кЭ(5).

22 ноября 2005 г.

Институт спектроскопии РАН



## Численные результаты

Из сравнения экспериментальных данных с результатами численных расчетов была определена величина среднего расщепления  $\overline{\Delta n_0} \cong (115 \pm 20) \text{ см}^{-1}$  для системы  $\text{Al}^+$ -ФТЦ в ПВБ и величина магнитного момента в состоянии  $S_1$  молекул  $\text{Al}^+$ -ФТЦ:  $\mu = (0.08 \pm 0.02) \text{ см}^{-1}/\text{кЭ}$ . Используя полученные для  $\text{Al}^+$ -ФТЦ в ПВБ величины  $\mu$  и  $\overline{\Delta n_0}$  мы определили величину среднего расщепления  $\overline{\Delta n_0} \cong (80 \pm 20) \text{ см}^{-1}$  для системы  $\text{Al}^+$ -ФТЦ в ПММА.

Из совокупности экспериментальных результатов для  $\text{Zn}$ -ФТЦ мы определили величину эффективного магнитного момента в состоянии  $S_1$  молекул  $\text{Zn}$ -ФТЦ  $\mu = (0.07 \pm 0.02) \text{ см}^{-1}/\text{кЭ}$  и получили оценки величин среднего расщепления уровня  $S_1$  в ПВБ  $\overline{\Delta n_0} \leq 70 \text{ см}^{-1}$  и в ПММА  $\overline{\Delta n_0} \leq 50 \text{ см}^{-1}$ . Для молекул  $\text{Mg}$ -ФТЦ в обеих матрицах были получены значения  $\mu$  и  $\overline{\Delta n_0}$  очень близкие к случаю цинкового комплекса.

Для всех исследуемых металлокомплексов ФТЦ мы определили значения  $A = \mu/\beta = 1.5 - 1.7$  ( $\beta$  – магнетон Бора).

Теоретические расчеты для свободных молекул фталоцианинов дают  $A = 3.0$ . Наиболее вероятной причиной уменьшения эффективного значения  $A$  является ян-теллеровское взаимодействие в молекулах.

## Селективная спектроскопия примесных молекулярных систем

- Оптика и спектроскопия, т.98, вып.5, 2005  
*Памяти профессора Р.И.Персонова*



- **Участники работы:**

- *В. Н. Крашенинников*

- Ф. Хмура (МЛСМПуНТ)*

- *Б. М. Харламов*

- *Е. П. Снегирев*

- *А. А. Горшелев*

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН  
«Оптическая спектроскопия и стандарты частоты»,  
проект №4.3. и РФФИ, проект №03-02-17449.