

## СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.372:541.141

## ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИНА: ПРОЯВЛЕНИЕ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ

© 2011 г. О. Л. Гладкова\*<sup>\*\*\*</sup>, А. С. Старухин\*, Н. Н. Крук\*

\*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

\*\* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск Беларусь  
E-mail: [astar@imaph.bas-net.by](mailto:astar@imaph.bas-net.by)

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.

В тонкоструктурных спектрах фосфоресценции металлокомплексов порфина с ионами Pd(II) и Pt(II), а также их производных с дейтерированными *мезо*-положениями обнаружены дополнительные линии, аналоги которых отсутствуют в спектрах флуоресценции и резонансного комбинационного рассеяния (КР) металлопорфиринов, а также в спектрах фосфоресценции комплексов порфина с легкими ионами Mg(II) и Zn(II). Для Zn-порфина выполнены квантово-химические расчеты частот и формы плоских и неплюских колебаний. На основании полученных экспериментальных данных и результатов расчетов установлено, что в электронно-колебательных спектрах фосфоресценции металлокомплексов порфина проявляются неплюские четные колебания симметрии  $E_g$  (группа симметрии  $D_{4h}$ ). Активность неплюских колебаний возрастает с усилением спин-орбитального взаимодействия при переходе к более тяжелым хелатированным ионам металла. Вибронные переходы с участием неплюских четных  $E_g$  колебаний проявляются в переходе  $T_1 \rightarrow S_0$  за счет вибронного заимствования интенсивностей из триплет-триплетного перехода  ${}^3E_u - {}^3E_g$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная фосфоресценция металлокомплексов порфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) в широком диапазоне температур позволяет широко использовать их в качестве базовых соединений для создания излучающих диодных матриц и различных типов люминесцентных сенсоров (см. [1, 2] и ссылки в них). Спектральные параметры этих молекулярных систем в значительной степени определяют их возможное практическое использование. В частности, большой интерес представляют исследования формирования спектров фосфоресценции металлокомплексов порфиринов в различных средах и влияния на них таких факторов, как температура, давление и т.д. Тонкоструктурные спектры фосфоресценции Pd-порфина (Pd-П) и Pt-порфина (Pt-П) при гелиевых температурах были зарегистрированы достаточно давно [3]. Как было показано позднее [4, 5], анализ спектров, выполненный в работе [3], носил поверхностный характер. Не было прослежено проявление различных спектральных форм в основном электронном состоянии [5], а также не был интерпретирован эффект проявления дополнительных линий в спектрах фосфоресценции Pd-П и Pt-П при гелиевых температурах, которые не имели аналогов в спектрах флуоресценции и фосфоресценции металлокомплексов порфина с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) [6, 7]. Позднее на основании анализа экспериментальных данных [8]

было высказано предположение о достаточно высокой активности неплюских колебаний в спектрах фосфоресценции комплексов порфиринов с тяжелыми металлами. Этот факт находится в противоречии с общепринятым в спектроскопии порфиринов положением [9], что колебательная структура электронных спектров поглощения и люминесценции формируется за счет проявления плоских колебаний порфиринового макроцикла.

В настоящей работе нами зарегистрированы высокоразрешенные спектры фосфоресценции порфина с ионами Pd(II) и Pt(II), а также их производных с дейтерированными *мезо*-положениями (Pd-П- $d_4$  и Pt-П- $d_4$  соответственно). Выполнены квантово-химические расчеты частот и формы плоских и неплюских колебаний указанных соединений. На основании полученных экспериментальных данных и результатов расчетов проанализирована возможность проявления четных типов неплюских колебаний в электронно-колебательных спектрах фосфоресценции металлокомплексов порфина и установлена взаимосвязь между активностью неплюских колебаний, их формой и силой спин-орбитального взаимодействия.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Молекулы Pd-П и Pt-П были синтезированы из свободного основания порфина (Frontier Scientific, Inc.) согласно процедурам, описанным в

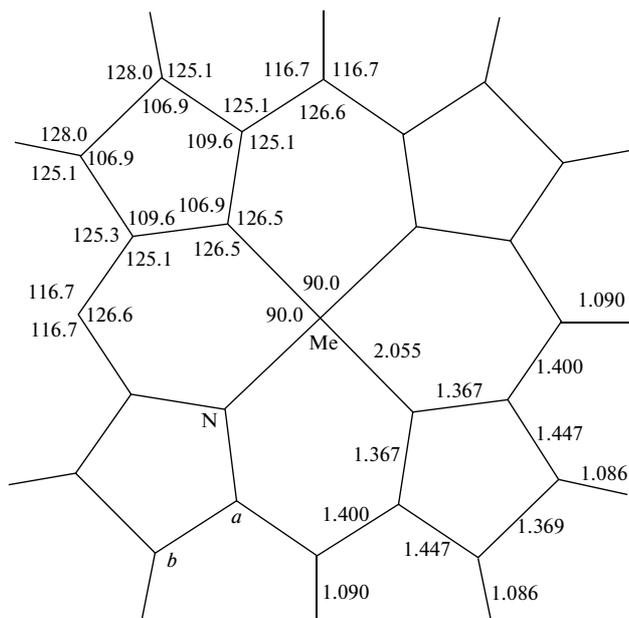


Рис. 1. Структура металлокомплекса порфина и оптимизированные длины связи (второй квадрант) и углы (четвертый квадрант) Zn-П.

[10, 11], с последующей хроматографической очисткой на окиси алюминия. Структурная формула металлопорфина представлена на рис. 1. Порфин- $d_4$  (дейтерированы все 4 мезо-положения порфиринового макроцикла) был синтезирован и очищен так же, как и в [12], а затем по процедуре, описанной в [10], были синтезированы комплексы Pd-П- $d_4$  и Pt-П- $d_4$ . Идентичность структур установлена по спектральным характеристикам, данным ЯМР-спектроскопии [8, 11]. Разбавленные растворы Pd-П и Pt-П в матрицах предельных углеводородов (Fluka, spectroscopic grade) охлаждались до температуры жидкого гелия (4.2 K). Во избежание концентрационных эффектов концентрация порфирина в приготовленных образцах составляла не более  $10^{-6}$  M.

Спектры флуоресценции и фосфоресценции при селективном лазерном возбуждении регистрировались на высокочувствительном автоматизированном люминесцентном спектрометре, созданном на базе монохроматора ДФС-24 [13]. Для возбуждения образцов использовалось излучение импульсного лазера на красителях (частота повторения импульсов до 20 Гц). Спектральная полуширина линии лазерного возбуждения составляла не более 0.1 нм. Регистрация спектров осуществлялась двухканальным усилителем-интегратором импульсных сигналов RIS-2002 или с помощью двухканального осциллографического цифрового блока BORDO 220 с полосой пропускания входного тракта 150 МГц.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ

Квантово-химические расчеты проводились с использованием метода функционала плотности. С помощью компьютерной программы, описанной в работах [14, 15], были проведены расчеты плоских и неплоских колебаний Zn-порфина (Zn-П) и трех его дейтерированных производных с использованием стандартного обменно-корреляционного функционала BPE. Отсутствие мнимых значений частот свидетельствует о достижении стационарной точки при оптимизации геометрии исследуемых молекул. Масштабирование вычисленных частот не проводилось. Выбор для расчета молекулы Zn-П обусловлен тем, что используемая нами программа "Природа" (версия 1.10) не предназначена для расчетов комплексов с тяжелыми металлами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено, что в тонкоструктурных спектрах фосфоресценции Pd-П и Pt-П наблюдается ряд линий, которые не имеют аналогов в спектрах флуоресценции комплексов порфина с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) [6, 8]. Учитывая близость обнаруженных частот нормальных колебаний с частотами неплоских нечетных колебаний, активных в ИК спектрах [16, 17], было предположено, что в этих спектрах проявляются неплоские колебания молекулы.

Представлялось целесообразным зарегистрировать спектры фосфоресценции для комплексов с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) и сопоставить со спектрами фосфоресценции Pd-П и Pt-П. На рис. 2 представлены тонкоструктурные спектры фосфоресценции Mg-П, Pt-П и Pt-П- $d_4$  в интервале колебательных частот  $100-1100$   $\text{cm}^{-1}$ , в котором могут проявляться неплоские колебания. Как видно из приведенных спектров, для двух металлокомплексов с одинаковым порфириновым лигандом наблюдается существенно различный набор линий. Так, например, при переходе от иона Mg(II) к более тяжелому иону Pt(II) практически исчезают линии с частотами  $361, 734, 1015$   $\text{cm}^{-1}$  и др., принадлежащие плоским колебаниям, и в то же время появляются новые интенсивные линии с частотами  $237, 644, 695, 774$  и  $902$   $\text{cm}^{-1}$ . Аналогичные линии наблюдаются также в спектрах фосфоресценции Pd-П. Указанные линии не находят соответствия в спектрах резонансного КР, тонкоструктурных спектрах флуоресценции и рассчитанных наборах частот плоских колебаний металлопорфинов [6, 9, 18].

Если указанные линии являются электронно-колебательными переходами с участием неплоских колебаний, то следовало ожидать, что их аналоги будут отсутствовать в спектрах флуоресценции.

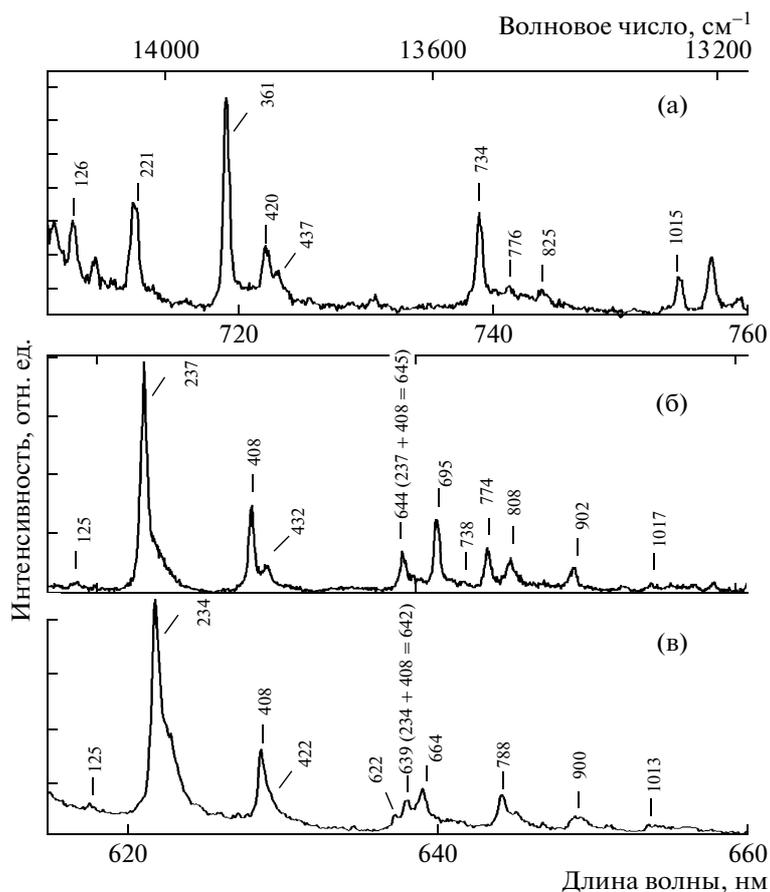


Рис. 2. Спектры фосфоресценции Mg-П (а) в твердом Хе ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм), Pt-П (б) и Pt-П- $d_4$  (в) в *n*-гексане ( $\lambda_{\text{возб}} = 385$  нм) при 4.2 К.

ции. Для проверки данного предположения были зарегистрированы тонкоструктурные спектры флуоресценции и фосфоресценции Pd-П (рис. 3). Видно, что вибронные линии с частотами 231, 698, 856 и 901  $\text{см}^{-1}$  имеют существенную активность в спектрах фосфоресценции и отсутствуют в спектрах флуоресценции. Отметим, что линии с частотами 389, 735, 1019  $\text{см}^{-1}$  являются наиболее интенсивными в спектре флуоресценции и несомненно относятся к вибронным переходам с участием плоских нормальных колебаний. Аналоги этих линий в спектре фосфоресценции Pt-П (408, 738 и 1017  $\text{см}^{-1}$ ) имеют еще более низкую относительную интенсивность (рис. 2б). Это может быть объяснено усилением относительной активности неплюских колебаний по отношению к активности плоских колебаний в спектре фосфоресценции Pt-П.

Молекула металлокомплекса порфина (рис. 1) содержит 37 атомов и принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{4h}$ , если атом находится в плоскости макроцикла. Признано, что при комнатной температуре молекула металлокомплекса

порфина имеет плоскую структуру и соответствует симметрии  $D_{4h}$  [18].

В этом случае ее 105 нормальных колебаний распределяются по типам симметрии следующим образом:  $9A_{1g}$ ,  $9B_{1g}$ ,  $8A_{2g}$ ,  $9B_{2g}$  и  $18E_u$  относятся к плоским колебаниям, а  $3A_{1u}$ ,  $6A_{2u}$ ,  $5B_{1u}$ ,  $4B_{2u}$  и  $8E_g$  — к неплюским.

Рассмотрение неплюских колебаний металлопорфиринов начнем с нечетных колебаний, которые проявляются в спектрах ИК поглощения. Нами были выполнены теоретические расчеты неплюских колебаний для изолированной молекулы Zn-П и трех ее дейтеропроизводных. Так как влияние центрального атома металла на колебания порфиринового лиганда хорошо изучено [19], то замена иона металла в расчетах не играет существенной роли для анализа колебательной структуры спектров металлопорфиринов. Ряд колебаний с частотами в диапазонах до 500  $\text{см}^{-1}$  и от 900 до 1020  $\text{см}^{-1}$  чувствительны к природе центрального иона металла из-за участия в них связей и углов, включающих данный ион. Отметим, что су-

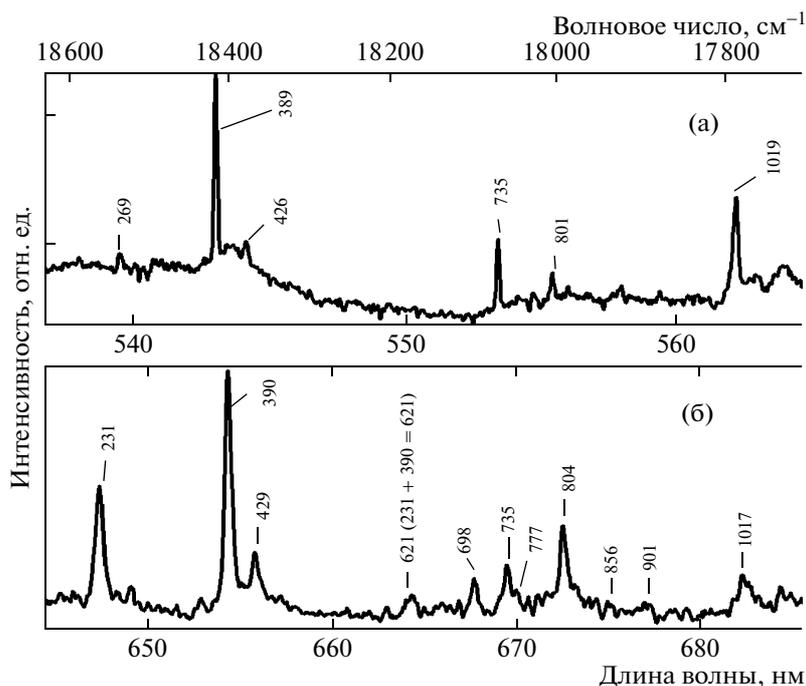


Рис. 3. Тонкоструктурный спектр флуоресценции (а) Pd-П в толуоле ( $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм) и спектр фосфоресценции (б) Pd-П в *n*-гексане ( $\lambda_{\text{возб}} = 364$  нм) при 4.2 К.

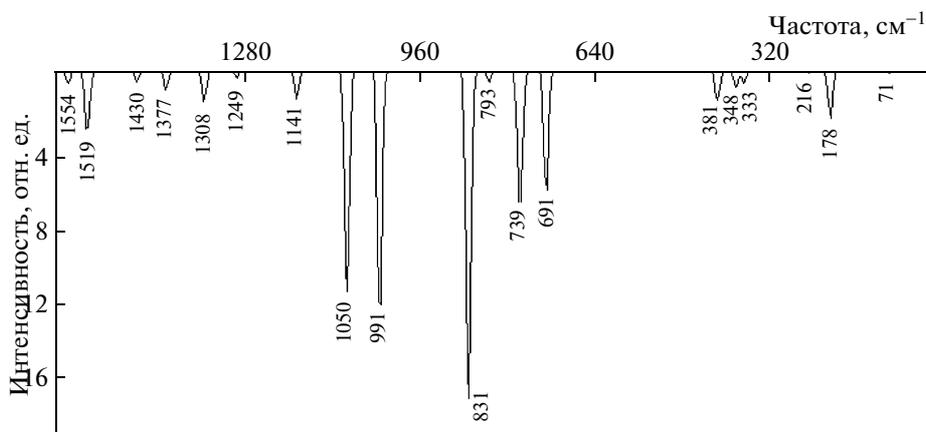


Рис. 4. Рассчитанный спектр ИК поглощения Zn-П.

существует прямая корреляция между значениями частот и прочностью связи металл–азот.

На первом этапе расчетов оптимизировалась геометрия молекулы Zn-П. Полученные результаты (рис. 1) хорошо согласуются с данными других расчетов [20–22]. Это указывает на то, что при расчете была найдена оптимальная точка энергетического минимума. Ион Zn(II) находится в плоскости молекулы (группа симметрии  $D_{4h}$ ). После оптимизации геометрии в найденной точке энергетического минимума вычислялись вторые производные от энергии по декартовым координатам.

Затем проводился расчет частот и форм нормальных колебаний, а также интенсивностей в ИК спектрах.

Отнесение неплоских колебаний начнем с нечетных колебаний и сопоставим их с ИК спектрами Cu-порфина и его дейтеропроизводных [16, 17]. Помимо шести неплоских колебаний  $A_{2u}$  в ИК спектрах могут проявляться также 18 плоских колебаний, относящихся к  $E_u$ -типу симметрии. На основании расчета интенсивностей Zn-П был построен ИК спектр этого соединения (рис. 4). Был

выбран гауссов контур полос, задаваемый формулой

$$D^{\text{расч}}(\nu) = \sum_i \frac{A_i^{\text{расч}}}{1.06p_i} \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_{0i})^2 \ln 2}{(p_i/2)^2} \right],$$

приведенной в [23], где  $p_i$  – полуширина полос, взятая равной  $10 \text{ см}^{-1}$  для всех полос. Отметим, что имеется хорошее соответствие между экспериментальным и рассчитанным ИК спектрами, хотя для колебаний с изменением связей  $C_aN$  расчет дает заниженные интенсивности.

Наибольшие различия наблюдаются для ИК полос с двумя максимумами  $1055$  и  $1060$ ,  $893$  и  $900$ ,  $845$  и  $857$ ,  $762$  и  $769$ ,  $695$  и  $700 \text{ см}^{-1}$ , которым в рассчитанном спектре соответствуют одиночные полосы, т.е. принадлежащие одному нормальному колебанию. Первая пара частот относится к плоскому деформационному колебанию атомов водорода пиррольных колец, остальные были эмпирически отнесены к неплоским колебаниям [17]. Однако их число даже без учета низкочастотных колебаний больше шести разрешенных неплоских колебаний  $A_{2u}$ . Согласно расчетам, в эти колебания значительный вклад вносят неплоские смещения атомов водорода, что подтверждается смещением полос при дейтерозамещении. Отметим, что расщепление ИК полос порфина около  $690$  и  $850 \text{ см}^{-1}$  наблюдается при регистрации спектров в таблетках KBr [16, 17] и отсутствует в ксеноновых матрицах [24]. Наличие “лишних” полос возможно объяснить влиянием кристаллического поля. Указанное поле, слишком слабое для того, чтобы заметно нарушить симметрию жесткой структуры макроцикла, состоящей из связей  $CC$  и  $CN$ , тем не менее может приводить к смещениям атомов водорода из плоскости молекулы. Это нарушает симметрию неплоских колебаний с заметным участием атомов водорода и обуславливает их активизацию в ИК спектрах за счет заимствования интенсивности у близких по частоте разрешенных колебаний  $A_{2u}$ .

Отнесение неплоских колебаний четных типов симметрии ( $E_g$ ) для порфиринов ранее практически не проводилось в связи с отсутствием данных об их наблюдении. Сравнение результатов расчетов для колебаний  $E_g$  с частотами колебаний в спектрах Pd-П и Pt-П показывает, что линии фосфоресценции, не имеющие аналогов в спектрах Mg-П и Zn-П, действительно принадлежат неплоским колебаниям. В спектрах фосфоресценции обнаружен практически полный набор частот колебаний симметрии  $E_g$ .

В табл. 1 сопоставлены результаты расчета колебаний  $E_g$  для Zn-П и экспериментальные данные для Pd-П, Pt-П и их дейтерированных по мезо-положениям производных. Видно достаточно хорошее соответствие между расчетными и экс-

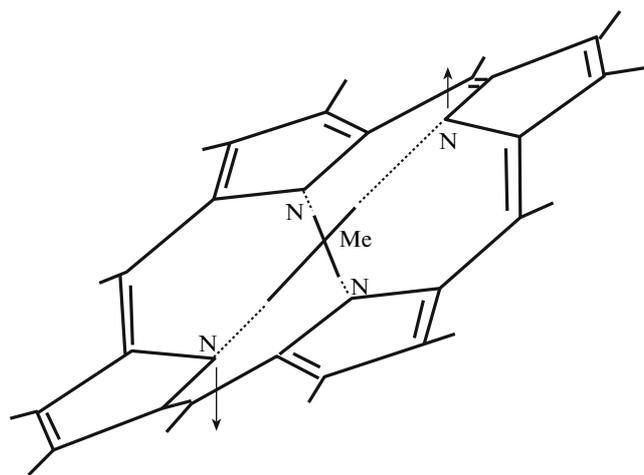


Рис. 5. Форма рассчитанного неплоского колебания Zn-П с частотой  $198 \text{ см}^{-1}$ .

периментальными значениями частот. Исключением являются колебания с частотами около  $200 \text{ см}^{-1}$  ( $198 \text{ см}^{-1}$  у Zn-П), которые зависят от природы металла в связи с большой амплитудой колебания связи  $N-M-N$ . У более прочных комплексов (Pd-П, Pt-П) частоты имеют более высокие значения. Отметим, что соответствующая линия является наиболее интенсивной среди линий, относящихся к неплоским колебаниям ( $231 \text{ см}^{-1}$  у Pd-П и  $237 \text{ см}^{-1}$  у Pt-П). Изменения экспериментальных частот при мезо-дейтерировании также согласуются с рассчитанными значениями частот для соответствующих производных. Самая интенсивная линия  $237 \text{ см}^{-1}$  в спектре Pt-П относится к колебанию, в котором наибольшую амплитуду колебаний имеют атомы азота. В данном колебании противоположные атомы азота смещаются в противофазе так, что образуют с ионом металла прямую линию (рис. 5).

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные частоты неплоских колебаний Zn-П, Pd-П, Pt-П и их дейтерированных по мезо-положениям производных

Zn-П $\nu_{\text{теор}}, \text{ см}^{-1}$		Pd-П $\nu_{\text{экссп}}, \text{ см}^{-1}$		Pt-П $\nu_{\text{экссп}}, \text{ см}^{-1}$	
$d_0$	$d_4$	$d_0$	$d_4$	$d_0$	$d_4$
135	134	149	154	125	125
198	192	231	227	237	234
431	409	429	413	432	422
659	716	659	706	657	—
692	663	698	666	695	664
751	771	777	781	774	788
819	601	856	613	858	622
858	854	901	895	902	900

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные частоты неплоских колебаний металлокомплексов порфина

Zn-П, $\nu_{\text{теор}}$ , $\text{см}^{-1}$				Форма колебания	Me-П, $\nu_{\text{эксп}}$ , $\text{см}^{-1}$
$d_0$	$d_4$	$d_8$	$d_{12}$		$d_0$
294	294	274	274	$A_{1u}$ $Sw$ , $\rho(C_bH)$	284*, 306*(Zn)
679	679	599	599	$f(as)$ , $\rho(C_bH)$	687*(Zn)
852	852	733	732	$\rho(C_b)$ , $\rho(C_bH)$	893(Cu)
				$B_{1u}$	
71	68	69	66	$Sw$	70?*(Zn)
476	457	437	423	$\rho(C_m)$ , $\rho(C_bC_b)$ , $\rho(C_bH)$	482*(Zn)
686	582	642	571	$f(as)$ , $\rho(C_mH)$ , $\rho(C_bH)$	695(Cu)
815	740	713	661	$\rho(C_mH)$ , $\rho(C_bH)$	—
862	856	830	762	$\rho(C_b)$ , $\rho(C_bH)$	900*(Zn), 900(Cu)
				$A_{2u}$	
71	70	67	67	$\rho(Zn)$	70?*(Zn)
178	179	174	174	$\rho(Zn)$ , $til$	182(Zn)
333	301	331	299	$\rho(Zn)$ , $\rho(C_m)$	348(Zn), 344(Cu)
691	693	547	547	$f(s)$ , $\rho(C_bH)$	703(Zn), 700(Cu)
739	779	722	757	$f(s)$ , $\rho(C_mH)$ , $\rho(C_bH)$	763(Zn), 762(Cu)
831	621	823	621	$\rho(C_mH)$ , $\rho(C_m)$	860(Zn), 857(Pd)
				$B_{2u}$	
52	52	50	50	$\rho(C_bC_b)$ , $\rho(C_aC_b)$	199*(Zn)
189	189	183	183	$til$	674*(Zn)
650	649	532	532	$\rho(C_aC_b)$ , $\rho(C_bH)$	786*(Zn)
762	761	711	711	$f(s)$ , $\rho(C_bH)$	
				$E_g$	
135	134	127	127	$til$ , $\rho(C_bH)$	147*(Zn), 149 (Pd)
198	192	193	188	$\rho(N-Zn-N)$ , $\rho(C_m)$	231(Pd)
431	409	406	386	$\rho(C_m)$ , $Sw$ , $\rho(C_bH)$	421*(Zn), 429(Pd)
659	663	619	587	$\rho(N)$ , $\rho(C_aC_b)$ , $\rho(C_bC_b)$ , $\rho(C_bH)$	659(Pd)
692	716	538	537	$\rho(N)$ , $\rho(C_aC_b)$ , $\rho(C_m)$ , $\rho(C_bH)$	699(Zn), 698(Pd)
751	771	719	721	$f(s)$ , $\rho(C_bH)$ , $\rho(C_mH)$	774*(Zn), 777(Pd)
819	601	824	640	$\rho(C_mH)$ , $\rho(C_bH)$	848*(Zn), 845(Cu)
858	854	722	760	$\rho(C_b)$ , $\rho(C_bH)$	903*(Zn), 902(Pd)

Экспериментальные значения частот взяты из работ [16, 17] для Cu-П, [25] или [26]<sup>(\*)</sup> для Zn-П; индексы у атомов углерода обозначают:  $a, b$  – на пиррольном кольце,  $m$  – на метиновом мостике;  $f(s)$  – симметричное складывание пиррольного кольца,  $f(as)$  – асимметричное складывание,  $til$  – наклон,  $Sw$  – повороты пиррольных колец.

В табл. 2 приведены рассчитанные частоты Zn-П и трех его дейтерированных производных. Форма колебаний Zn-П сопоставлена с экспериментальными данными ИК спектров Zn-П [25], Cu-П [16, 17], спектров фосфоресценции Pd-П, а также колебательными частотами Zn-П, найденными при исследовании неупругого рассеяния нейтронов [26]. В работе [26] большой набор частот был отнесен к неплоским колебаниям. Однако, по нашему мнению, выбор среди них частот, принадлежащих колебаниям  $E_g$ , был выполнен неверно. Выполненное отнесение отличается как

от наших результатов, так и от данных других квантово-химических расчетов [20–22], в том числе с участием одного из авторов работы [26].

Рассмотрим причины проявления неплоских колебаний четных типов симметрии в спектрах фосфоресценции металлокомплексов порфиринов с тяжелыми ионами. Ранее на основании анализа спектральных данных для металлокомплексов порфина было предположено, что линии с участием колебаний  $E_g$  могут проявляться в спектрах фосфоресценции за счет вибронного взаимодействия интенсивностей из триплет-триплет-

ного перехода  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3E_u$  [27]. Сопоставление результатов квантово-химических расчетов и прямых данных об активности колебаний  $E_g$  в спектрах фосфоресценции неплоских колебаний подтверждает это предположение.

В спектрах фосфоресценции наблюдаются интеркомбинационные переходы из триплетного состояния  $T_1$ , которые имеют три вырожденных компоненты. Две из них ( $X$ - и  $Y$ -компоненты) ориентированы в плоскости молекулы, а  $Z$ -компонента ориентирована ортогонально плоскости порфиринового макроцикла. Ориентация  $Z$ -компоненты совпадает с ориентацией дипольных моментов электронно-колебательных переходов с участием неплоских колебаний  $E_g$ . Для соединений с симметрией  $D_{4h}$  (при низкой температуре реальная симметрия молекулы может быть и ниже) проявление неплоской  $Z$ -компоненты в спектре фосфоресценции возможно только в области до  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Ранее вопросы активности неплоской компоненты в спектрах фосфоресценции металлопорфиринов неоднократно обсуждались на основании результатов поляризационных измерений в спектрах фосфоресценции металлопорфиринов [28, 29], но не было представлено однозначных доказательств спектрального проявления  $Z$ -компоненты. Это обусловлено отсутствием разрешения в спектрах при поляризационных измерениях в стеклюющихся матрицах из-за сильного неоднородного уширения.

Известно, что колебательная структура спектров люминесценции металлопорфиринов формируется по механизму Герцберга–Теллера, т.е. по механизму заимствования интенсивности электронно-колебательными переходами у интенсивных электронных переходов. Вибронные переходы с участием плоских колебаний ориентированы в плоскости порфиринового макроцикла и заимствуют интенсивность у переходов в спектре поглощения с аналогичной ориентацией моментов перехода. Соответственно неплоские колебания могут заимствовать интенсивность у переходов, у которых ориентация моментов переходов ортогональна плоскости молекулы. На основании данных поляризационных измерений было установлено наличие неплоской составляющей осциллятора фосфоресценции [28, 29]. В работе [27] вибронное заимствование предполагалось у плоских компонент состояния  ${}^3A_{1g}$ , а состояние  ${}^3E_g$  рассматривалось как промежуточное. С учетом взаимной ориентации переходов с участием неплоских колебаний и триплетного перехода  ${}^3E_u \rightarrow {}^3E_g$ , предложенный в работе [27] механизм заимствования интенсивности представляется недостаточно обоснованным. Поэтому наиболее вероятным представляется заимствование интенсивностей вибронными переходами с участием

неплоских колебаний у триплет-триплетного перехода  ${}^3E_u \rightarrow {}^3E_g$ .

Излучательные переходы между триплетными и синглетными уровнями запрещены по спину, и только спин-орбитальное взаимодействие снимает указанный запрет. На основании наших данных можно проследить зависимость между интенсивностью неплоских колебаний в спектрах фосфоресценции и силой спин-орбитального взаимодействия в металлокомплексах порфина. Спин-орбитальным возмущающим фактором в металлокомплексах порфина является хелатированный ион металла. Сила спин-орбитального взаимодействия увеличивается с ростом порядкового номера иона металла, т.е. имеет место внутренний эффект тяжелого атома. При переходе от Pd-П к Pt-П растут относительные интенсивности линий с участием неплоских колебаний (рис. 2 и 3). Для численной оценки изменения интенсивностей в спектрах мы использовали пиковые интенсивности вибронных переходов, нормированные на пиковую интенсивность перехода  $0 \rightarrow 0$  в спектре фосфоресценции. Например, в спектре фосфоресценции Pt-П линии с частотами  $237$  и  $695 \text{ см}^{-1}$  имеют относительную интенсивность в  $8.7$  и  $8.2$  раза выше, чем соответствующие им линии с частотами  $232$  и  $698 \text{ см}^{-1}$  в спектре фосфоресценции Pd-П. Для других линий с участием неплоских колебаний нами получены близкие величины.

Вероятность оптических переходов пропорциональна квадрату момента перехода, т.е. пропорциональна квадрату фактора спин-орбитальной связи  $\zeta_{nl}$  [30]. Значения факторов спин-орбитальной связи  $\zeta$  составляют  $4481$  и  $1504 \text{ см}^{-1}$  для ионов Pt и Pd соответственно [31]. Соотношение  $\zeta^2(\text{Pt})/\zeta^2(\text{Pd}) = 8.9$ . Экспериментально измеренные отношения интенсивностей вибронных переходов с участием неплоских колебаний в спектрах Pt-П и Pd-П варьировали от  $8.0$  до  $8.7$ , что указывает на доминирующее влияние внутреннего тяжелого атома на активность вибронных переходов с участием неплоских колебаний в спектрах фосфоресценции металлопорфиринов.

В заключение отметим, что выполненное совместное теоретическое и экспериментальное исследование молекул металлокомплексов порфина позволило установить высокую активность вибронных переходов с участием неплоских четных колебаний в спектрах фосфоресценции комплексов порфина с ионами Pd(II) и Pt(II). Трудности при анализе проявления неплоских колебаний  $E_g$  в спектрах обусловлены их суперпозицией с колебаниями плоских типов симметрии с близкими частотами. Активизация ряда дополнительных линий в спектрах является результатом вибронного заимствования интенсивностей с участием триплет-триплетного перехода. Показано, что возрас-

тание силы спин-орбитального взаимодействия при переходе от Pd-П к Pt-П является основной причиной увеличения относительной интенсивности вибронных переходов с участием неплоских колебаний в спектрах фосфоресценции по отношению к интенсивности вибронных переходов с участием плоских колебаний.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X10P-001).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papkovsky D.P., O'Riordan T.C.* // J. Fluoresc. 2005. V. 15. P. 569.
2. *Lane P.A., Palilis L.C., O'Brien D. F. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 235206.
3. *Noort M., Jensen G., Canters G.W., van der Waals J.H.* // Spectr. Acta. A. 1976. V. 32. P. 1371.
4. *Кнюкшито В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенькевич Э.И.* // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 59.
5. *Starukhin A., Kruk M., Czerwieniec R.* // J. Luminescence. 2008. V. 128. P. 531.
6. *Старухин А.С., Шульга А.М.* // Опт. и спектр. 2005. Т. 98. № 5. С. 780.
7. *Старухин А.С., Крук Н.Н.* // Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 2. С. 298.
8. *Starukhin A., Kruk M.* // J. Porphy. Phthaloc. 2009. V. 13. P. 957.
9. *Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф.* Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Минск: Наука и техника, 1985. 415 с.
10. *Adler A.D., Longo R.F., Kampas F., Kim J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2443.
11. *Eastwood D.L., Gouterman M.* // J. Mol. Spectr. 1970. V. 35. P. 359.
12. *Bonnett B., Gale I.A.D., Stephenson G.F.* // J. Chem. Soc. C. 1967. P. 1168.
13. *Крук Н.Н., Старухин А.С., Кнюкшито В.Н., Ерзин Х.* // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 2. С. 312.
14. *Laikov D.N.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 281. P. 151.
15. *Лайков Д.Н.* Автореф. канд. дис. М., 2000.
16. *Гладков Л.Л., Градюшко А.Т., Соловьев К.Н., Старухин А.С., Шульга А.М.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. В. 4. С. 689.
17. *Gladkov L.L., Gradyushko A.T., Shulga A.M., Solovyov K.N., Starukhin A.S.* // J. Molec. Struct. 1978. V. 47. P. 463.
18. *Solovyov K.N., Gladkov L.L., Gradyushko A.T., Ksenofontova N.M., Shulga A.M., Starukhin A.S.* // J. Molec. Struct. 1978. V. 45. P. 267.
19. *Гладков Л.Л., Соловьев К.Н.* // Теор. эксп. хим. 1980. Т. 16. № 5. С. 705.
20. *Jarzecki A.A., Kozlowski P.M., Pulay P., Ye B.-H., Li X.-Y.* // Spectrochim. Acta. 1997. V. 53. P. 1195.
21. *Зиганишина О.Д., Элькин М.Д., Нечаев В.В., Березин К.В.* // ЖПС. 2004. Т. 71. С. 584.
22. *Minaev V., Ågren H.* // Chem. Phys. 2005. V. 315. P. 215.
23. *Korolevich M.V., Zhabankov R.G.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 556. P. 157.
24. *Radziszewski G., Nepras M., Balaji V., Waluk J., Vogel E., Michl J.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 14254.
25. *Ogoshi H., Saito Y., Nakamoto K.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 4194.
26. *Verdal N., Kozlowski P.M., Hudson B.S.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 109. P. 5724.
27. *Devolder P., Dijk N.V., van der Waals J.H.* // Mol. Phys. 1981. V. 43. P. 335.
28. *Градюшко А.Т., Соловьев К.Н., Цвирко М.П.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. В. 6. С. 1123.
29. *Solovyov K.N., Gradyushko A.T., Tsvirko M.P., Knyukshto V.N.* // J. Luminesc. 1976. V. 14. P. 365.
30. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
31. *Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L.* Handbook of Photochemistry. N.Y.: Marcel Dekker, 1993. 420 p.