
**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

УДК 535.372:541.141

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ
ФОСФОРЕСЦИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИНА¹**

© 2011 г. Н. Н. Крук, А. С. Старухин

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь
E-mail: kruk@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 18.04.2011 г.

Исследована температурная зависимость процессов излучательной дезактивации триплетных состояний молекул Pd- и Pt-порфина в матрицах *n*-алканов в интервале температур от 4.2 до 210 К. Детально обсуждена природа термически активированных «горячих» линий, наблюдаемых в спектрах фосфоресценции Pd- и Pt-порфина. Показано, что из-за снятия вырождения триплетного состояния $T_{1,2}$ в кристаллическом поле матриц *n*-алканов линии переходов $T_1 \rightarrow S_0$ и $T_2 \rightarrow S_0$ разнесены спектрально и состояние T_2 во всех случаях является первым состоянием, активирующимся с ростом температуры. Проанализированы зависимости расщепления T_2-T_1 расщепления от хелатирующего иона металла и типа матрицы. Обсуждена возможность измерения криогенных температур с помощью молекулярных термометров, использующих термохромные свойства Pd- и Pt-порфина в матрицах *n*-алканов.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка молекулярных сенсоров и цветиметрических (colorimetric) индикаторов различного назначения на основе органических молекул является быстро развивающимся междисциплинарным научным направлением. Тетрапиррольные соединения занимают особое место среди органических соединений, перспективных для практических применений, поскольку они сочетают свойства молекулярного рецептора и люминофора [1–4]. Это позволяет для аналитического оптического сигнала обеспечить пространственное разрешение, сравнимое с размерами молекулы (вплоть до 1–2 нм). Миниатюризация электронных и оптоэлектронных устройств требует локального определения температуры и может быть удовлетворена путем применения органических молекулярных термометров.

Температурная зависимость люминесцентных характеристик фосфоресцирующих комплексов ионов Pd²⁺ и Pt²⁺ с тетрапиррольными лигандами была впервые отмечена для молекулы Pd-порфина (PdП) [5]. Позднее круг соединений, обладающих термохромными свойствами, был существенно расширен [6–8], однако механизмы термохромных явлений и закономерности формирования спектров фосфоресценции при различных температурах оставались в значительной степени невыясненными. В недавних работах нашей группы было установлено, что наблюдаемая температурная зависимость фосфоресценции молекул PdП и PtП в

матрицах *n*-алканов при низких температурах обусловлена включением в процессы излучательной дезактивации термически активированных «горячих» триплетных состояний [9–13].

В настоящей работе обсуждена природа термически активированных «горячих» линий в спектрах фосфоресценции PdП и PtП с привлечением вновь полученных и опубликованных ранее авторами результатов. Проанализированы закономерности снятия вырождения квазивырожденного триплетного состояния $T_{1,2}$ в кристаллическом поле матриц *n*-алканов. Охарактеризованы параметры семейства молекулярных термометров, использующих термохромные свойства PdП и PtП в матрицах *n*-алканов, обоснованы границы диапазона измеряемых температур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

PdП и PtП синтезировали из свободного основания порфина (Frontier Scientific, Inc.) по методике, описанной в работе [14], с последующей хроматографической очисткой на окиси алюминия. Концентрация порфиринов составляла $\sim 1 \times 10^{-6}$ М и определялась спектрофотометрически при комнатной температуре с использованием известных величин коэффициентов экстинкции [5, 7]. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре CARY 500 Scan фирмы Varian. Растворы металлопорфинов в матрицах предельных углеводородов (Fluka, spectroscopic grade) охлаждали в оптическом криостате до температуры жидкого гелия, после чего образцы нагревали и стабилизировали при различных температурах.

¹ Доклады XIII международной конференции по квантовой оптике и квантовой информатике (28 мая – 1 июня 2010 г., Киев, Украина).

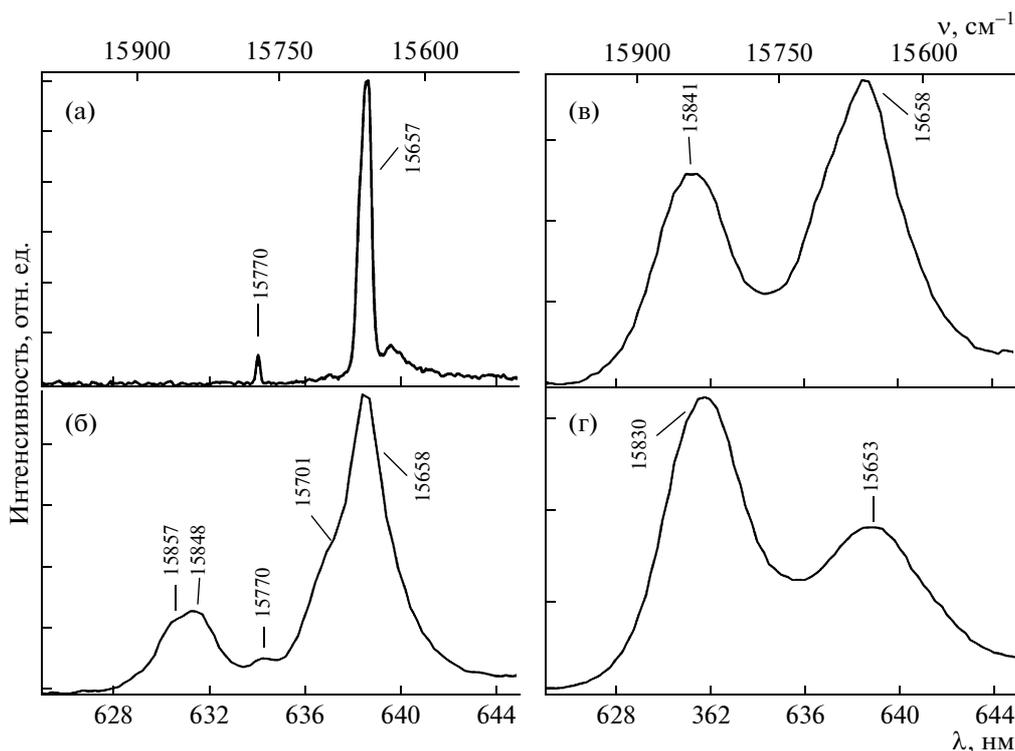


Рис. 1. Спектры флуоресценции PdП в *n*-нонана при 4.2 (а), 77 (б), 100 (в), 150 К (г); $\lambda_{\text{возб}} = 532.0$ нм.

Спектры флуоресценции при селективном лазерном возбуждении регистрировались на высокочувствительном автоматизированном люминесцентном спектрометре, созданном на базе монохроматора ДФС-24 [15]. Флуоресценция возбуждалась либо второй гармоникой Nd-YAG-лазера LS-2115 (ЛОТИС-ТИИ), либо перестраиваемым лазером на красителях ЛЖИ-501, накачиваемым Nd-YAG-лазером, либо излучением диода NCCU001E (Nichia, $\lambda_{\text{макс}} = 385$ нм, $\Delta\lambda = 20.0$ нм). Регистрация спектров флуоресценции осуществлялась с помощью двухканального осциллографического цифрового блока BORDO 220 (полоса пропускания входного тракта 150 МГц), интегрированного в состав автоматизированного измерительного комплекса Гелиос-1.43. Ряд измерений выполнен с помощью разработанной в нашей лаборатории установки счета фотонов с охлаждаемым фотоумножителем R-943-2 (Hamamatsu) в качестве фотоприемника.

Образцы помещались в оптический криостат КГ-14.01 либо в стеклянный сосуд Дьюара, снабженный блоком термостабилизации и регулировки температуры. Температуру образцов в диапазоне 4.2–77 К измеряли с помощью калиброванного термистора Алэн–Брэдли (470 Ом при 293 К), а в диапазоне выше 77 К – с помощью цифрового термометра VOLTCRAFT K101 (ФРГ) с диапазоном измерения температуры 70–1600 К. Датчик

температуры помещался непосредственно в капилляр с раствором на расстоянии не более 2–3 мм от возбуждаемого объема образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Термическая активация излучательных переходов в спектре флуоресценции PdП в матрицах *n*-алканов*

Как было показано нами ранее [11, 12], спектр флуоресценции, измеренный при неселективном возбуждении молекул PdП в матрицах *n*-алканов при температуре 4.2 К, является суперпозицией спектров двух форм. Например, в случае матрицы *n*-октана коротковолновая форма, далее обозначенная как форма **F0**, характеризуется положением 0–0-перехода при 15737 см^{-1} , в то время как для длинноволновой формы, обозначенной далее как форма **F1**, 0–0-переход наблюдается при 15658 см^{-1} . Матрица *n*-нонана обеспечивает наибольшее значение энергетической расстройки между планарной **F0** и непланарной **F1** формами молекулы PdП ($\Delta E(\mathbf{F0}-\mathbf{F1}) = 103$ см^{-1}) [9]. В то же время величина расстройки коррелирует с относительной населенностью форм: чем больше величина $\Delta E(\mathbf{F0}-\mathbf{F1})$, тем более благоприятные условия обеспечиваются матрицей для стабилизации непланарной формы **F1**. Поэтому для молекул PdП в матрице *n*-нонана фотовозбуждение

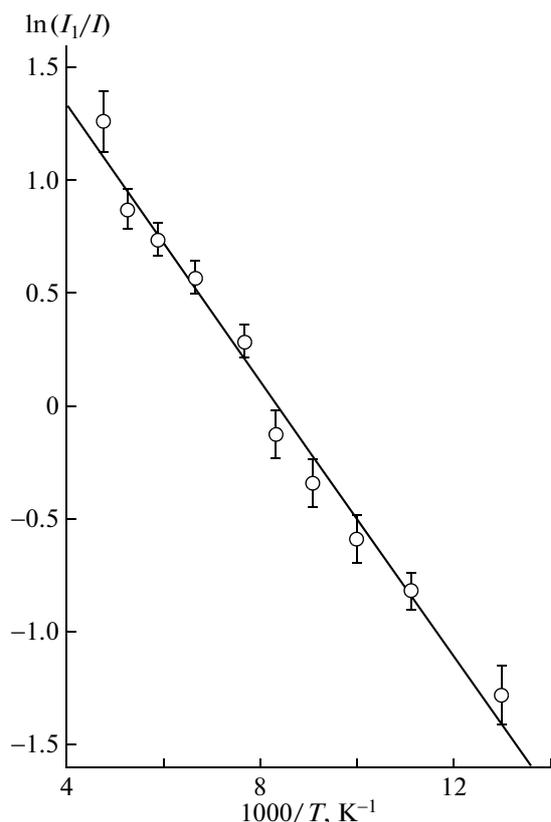


Рис. 2. Зависимость Аррениуса для линии $\nu_{\text{макс}} 15848 \text{ см}^{-1}$ в спектре флуоресценции формы **F1** PdП в *n*-нонанае.

в канале $S_0 \rightarrow S_1$ ($\lambda = 532 \text{ нм}$) приводит к преимущественному заселению возбужденных состояний формы **F1** (рис. 1а). Интенсивность 0–0-перехода формы **F0** при 15770 см^{-1} составляет менее 10% от интенсивности 0–0-перехода формы **F1** при 15657 см^{-1} . Отсутствие перекрытия спектров двух форм создает благоприятные условия для исследования термической активации флуоресценции формы **F1**. Так, уширение всех линий в спектре и появление ряда новых линий с максимумами при 15701 , 15848 и 15857 см^{-1} наблюдается в температурном диапазоне до 77 К (рис. 1б).

Дальнейшее увеличение температуры до значений, близких к температуре плавления $T_{\text{пл}}$ *n*-нона, приводит к последовательному увеличению интенсивности высокочастотной линии благодаря возрастанию эффективности термической активации соответствующих триплетных состояний молекулы PdП (рис. 1в, 1г). Данная линия доминирует в спектре флуоресценции PdП при высоких температурах. Эти наблюдения не согласуются с предложенной ранее интерпретацией спектра флуоресценции PdП в матрице *n*-нона при 77 К [7]. В цитируемой работе было предложено,

что линии с частотами около 15660 и 15848 см^{-1} обусловлены излучательными переходами из квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ двух конформеров порфиринового макроцикла (непланарного (форма **F1**) и планарного (форма **F0**) соответственно). Полученные нами результаты однозначно указывают, что линия с частотой 15848 см^{-1} обусловлена излучательной дезактивацией триплетных состояний непланарной формы **F1**, которые термически активируются при 77 К , в то время как состояние $T_{1,2}$ формы **F0** расположено при 15770 см^{-1} , как было показано выше.

Температурная зависимость для линии 15848 см^{-1} подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2). В качестве анализируемой величины взято отношение интенсивностей I_i/I_1 термически активированной линии и линии с частотой 15657 см^{-1} , которая обусловлена испусканием из нижнего триплетного состояния T_1 формы **F1**. Энергия активации E_a данного состояния равна 212 см^{-1} , соответствующая линия начинает проявляться в спектре флуоресценции при температуре выше 40 К . Значение E_a согласуется с величиной энергетического зазора (192 см^{-1}) между данным состоянием и нижним триплетным состоянием T_1 формы **F1** молекулы PdП.

Таким образом, постепенное увеличение температуры ведет к появлению в спектре флуоресценции новых линий, которые расположены в коротковолновой области по отношению к положению 0–0-перехода. Характер температурной активации данных новых линий в спектре флуоресценции как планарного, так и непланарного конформеров PdП описывается уравнением Аррениуса [11–13], а обнаруженное различие в величине энергии активации для форм **F0** и **F1** указывает на то, что энергия термически активируемых “горячих” состояний зависит от конформации тетрапиррольного макроцикла. Величина энергии активации E_a согласуется с определенным экспериментально энергетическим зазором между термически активированными состояниями и нижним триплетным состоянием T_1 и отражает относительное положение данных состояний: энергия активации E_a выше для более высоколежащего состояния.

*Расщепление квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ PdП в кристаллическом поле матрицы *n*-алканов*

Наиболее вероятной причиной наличия близкорасположенных триплетных состояний металлокомплексов порфиринов является расщепление квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ в кристаллическом поле матрицы. Известно, что изолированные молекулы металлокомплексов порфиринов относятся к точечной группе симметрии D_{4h} и их три-

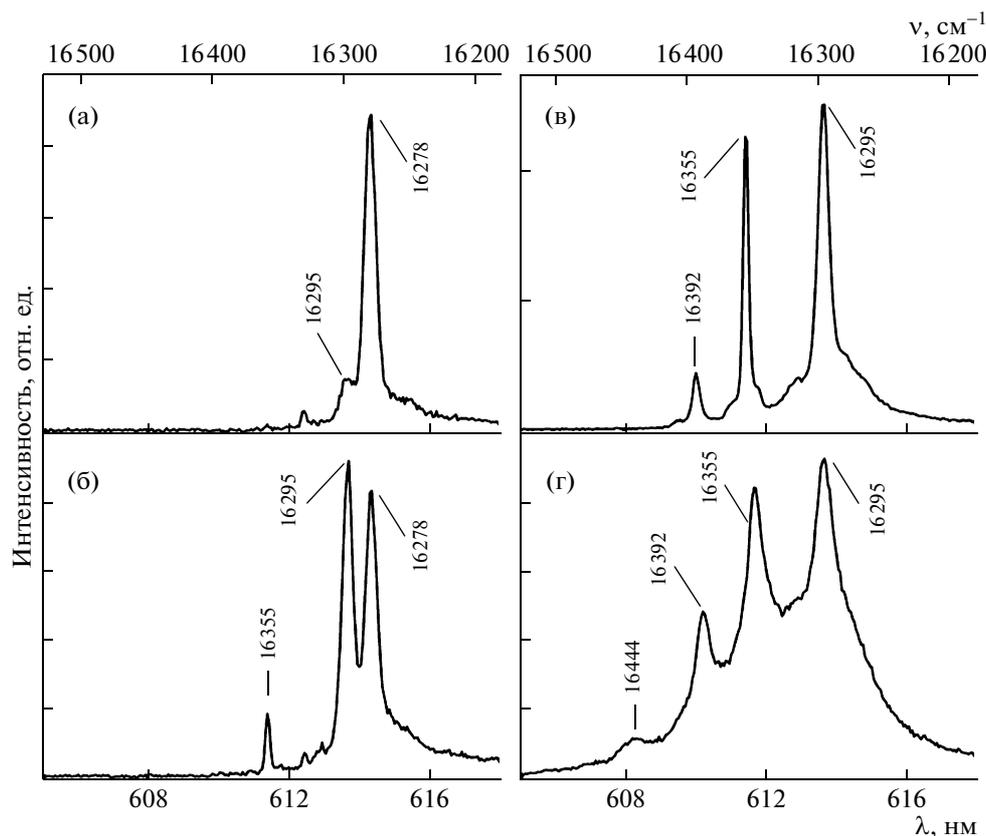


Рис. 3. Спектры флуоресценции PtП в *n*-нонана при 4.2 (а), 10 (б), 30 (в), 60 К (г); УФ широкополосное возбуждение, $\lambda_{\text{макс}} = 385.0$ нм.

плетные и синглетные состояния являются дважды вырожденными [16]. В твердых матрицах при низких температурах вырождение снимается. Так, величина расщепления состояния $S_{1,2}$ PdП в матрице *n*-октана составляет 18 и 31 см^{-1} для форм **F0** и **F1** соответственно [11, 12]. До настоящего времени данных о расщеплении состояния $T_{1,2}$ металлокомплексов порфина в кристаллическом поле матрицы опубликовано не было. Однако можно предположить, что величина расщепления должна быть того же порядка, что и для состояния $S_{1,2}$. Данные для асимметрично замещенного Pd-3,7,13,17-тетрамилпорфина в твердой матрице при 77 К свидетельствуют в пользу данного предположения: величина расщепления для синглетных состояний $\delta(S_2 - S_1)$ составляет 215 см^{-1} , а для триплетных состояний $\delta(T_2 - T_1)$ равна $230\text{--}250 \text{ см}^{-1}$ [8].

В случае матрицы *n*-нонана плечо при 15701 см^{-1} в высокочастотной области относительно 0–0-перехода формы **F1** молекулы PdП, по-видимому, есть проявление излучательного перехода из термически активированного состояния T_2 (рис. 1б). В матрице *n*-октана величина расщепления δ составляет 40 и 57 см^{-1} соответственно для форм

планарной **F0** и непланарной **F1** [9, 11, 13]. Таким образом, оказывается, что величина расщепления δ зависит от типа матрицы. Для формы **F1** молекулы PdП в *n*-октане (57 см^{-1}) величина δ почти в полтора раза больше, чем в матрице *n*-нонана ($\sim 44 \text{ см}^{-1}$).

Существенное различие между величинами расщепления δ для PdП и Pd-3,7,13,17-тетрамилпорфина обусловлено, по-видимому, различным характером расщепления квазивырожденного состояния $T_{1,2}$. В последнем случае асимметричное замещение ведет к снижению молекулярной симметрии уже при комнатной температуре и приводит к большей величине δ [8, 17]. Напротив, как было указано выше [16], молекула PdП при комнатной температуре имеет симметрию D_{4h} . Согласно теореме Яна–Теллера, симметрия металлокомплекса порфина в случае твердых растворов понижается, и, как следствие, происходит снятие вырождения состояния $T_{1,2}$. Возмущающий эффект кристаллического поля матрицы слабее, чем эффект несимметричного алкилирования макроцикла, поэтому величина расщепления δ для PdП должна быть меньше, чем для Pd-3,7,13,17-тетрамилпорфина.

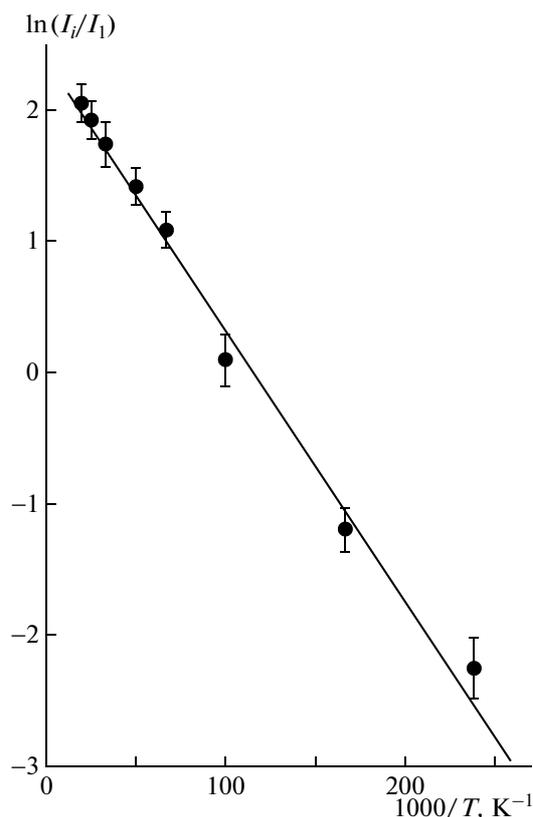


Рис. 4. Зависимость Аррениуса для линии $\nu_{\text{макс}}$ 16295 см^{-1} в спектре фосфоресценции PtП в *n*-нонane.

Температурная зависимость спектров фосфоресценции PtП в матрицах *n*-алканов

Нами выполнены измерения спектров фосфоресценции PtП в ряде матриц *n*-алканов. Спектры фосфоресценции PtП в области 0–0-перехода в матрице *n*-нонана при различных температурах приведены на рис. 3. Анализ спектров свидетельствует о том, что по сравнению с молекулой PdП существует очень сильная температурная зависимость фосфоресценции PtП при температурах, близких к температуре жидкого гелия. Так, для 0–0-перехода при 4.2 К наблюдается дублетная структура: две линии имеют максимумы при 16278 и 16295 см^{-1} (рис. 3а). Увеличение температуры ведет к росту интенсивности линии с максимумом при 16295 см^{-1} , а интенсивность линии с максимумом при 16278 см^{-1} падает. Такое поведение может быть объяснено заселением высоколежащего состояния за счет депопуляции низколежащего. Термическая активация является очень эффективной: интенсивности испускания из двух состояний становятся практически равными уже при 10 К (рис. 3б).

Форма спектра фосфоресценции PtП при температурах выше 10 К существенно усложнена по сравнению с температурой 4.2 К. Каждая из интенсивных вибронных линий, которые формиру-

ются при излучательных переходах из возбужденных триплетных состояний на колебательные подуровни основного состояния, приобретает коротковолновой спутник, причем величина расщепления для всех пар линий составляет 17 см^{-1} . Эта величина совпадает с расщеплением дублета в области 0–0-перехода. Интенсивности коротковолновых спутников возрастают за счет уменьшения интенсивности основных линий дублетов. Эти проявления в точности повторяют описанную выше для молекулы PdП температурную зависимость и указывают на то, что линии с максимумами при 16278 и 16295 см^{-1} в спектре фосфоресценции PtП в *n*-нонane обусловлены расщеплением квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ в кристаллическом поле матрицы. Линия при 16278 см^{-1} обусловлена испусканием $T_1 \rightarrow S_0$, а линия при 16295 см^{-1} соответствует излучательному переходу $T_2 \rightarrow S_0$.

Температурная активация перехода $T_2 \rightarrow S_0$ подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 4), энергия активации E_a для него составляет 15 см^{-1} . Эта величина в пределах погрешности совпадает с величиной расщепления δ квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ (17 см^{-1}) и подтверждает сделанное выше отнесение. Испускание в канале $T_1 \rightarrow S_0$ практически исчезает при температуре выше 30 К, и испускание в канале $T_2 \rightarrow S_0$ доминирует при более высоких температурах. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 77 К приводит к появлению новых термически активируемых переходов с частотами 16355, 16392 и 16444 см^{-1} (рис. 3в, 3г). Температурная активация этих “горячих” линий также подчиняется уравнению Аррениуса. Величины энергии активации E_a согласуются с определенными из спектров фосфоресценции величинами энергетических зазоров между состояниями. Термическая активация новых линий в спектре фосфоресценции PtП иллюстрируется схематической энергетической диаграммой (рис. 5).

Аррениусовские зависимости были также использованы для анализа температурной активации вибронных переходов в спектре фосфоресценции. Например, энергия активации E_a для вибронной моды 404 см^{-1} совпадает с величиной E_a , рассчитанной для термической активации чисто электронного перехода $T_2 \rightarrow S_0$. Увеличение температуры вначале ведет к усложнению вибронного спектра: вместо одиночных вибронных мод появляются дублеты, состоящие из моды, обусловленной переходом $T_1 \rightarrow S_0$, и “горячей” моды с той же частотой, обусловленной переходом $T_2 \rightarrow S_0$. При температуре около 10 К интенсивности линий в дублете становятся примерно одинаковыми. Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что моды, принадлежащие

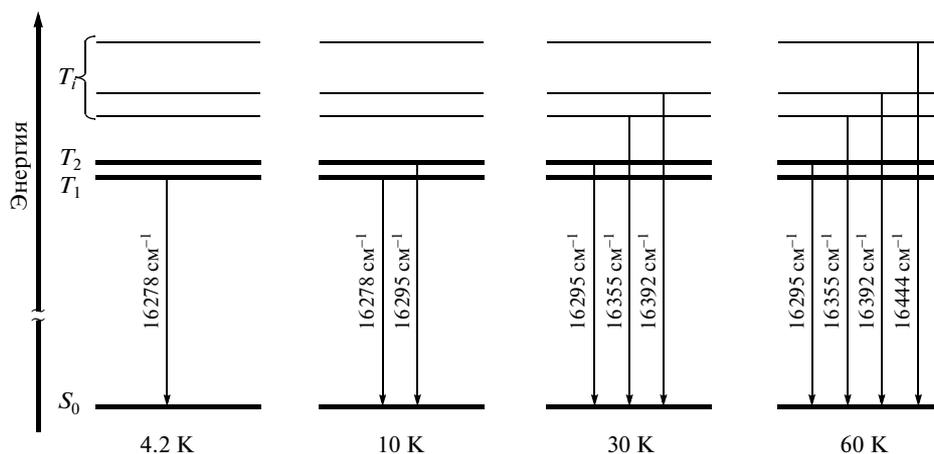


Рис. 5. Упрощенная энергетическая диаграмма для РтП в *n*-нонана, показывающая формирование излучательных переходов $T \rightarrow S_0$. Переходы на колебательные подуровни основного электронного состояния не показаны во избежание усложнения рисунка.

спектру испускания в канале $T_1 \rightarrow S_0$, исчезают и вибранный спектр упрощается. Он содержит вибранные переходы, принадлежащие исключительно спектру $T_2 \rightarrow S_0$ -фосфоресценции.

Спектры фосфоресценции РтП в других матрицах *n*-алканов имеют те же основные свойства, которые описаны выше для случая матрицы *n*-нонана. Так, например, для *n*-гексана величина расщепления в кристаллическом поле матрицы δ равна 18 см^{-1} . Увеличение температуры ведет к быстрому росту интенсивности испускания в канале $T_2 \rightarrow S_0$, в то время как испускание из состояния T_1 постепенно уменьшается и исчезает при температуре около 50 К. Термическая активация “горячих” линий подчиняется закону Аррениуса. Следует отметить, что уширение линий в спектре фосфоресценции для матрицы *n*-гексана существенно больше, чем в случае матрицы *n*-нонана. В силу этого широкополосный спектр фосфоресценции РтП наблюдается уже при температуре около 60 К.

Приведенный на рис. 3 спектр фосфоресценции измерен с использованием неселективного широкополосного возбуждения в УФ области. В данных условиях нами не обнаружено сосуществования двух спектральных форм РтП, как было в случае РдП и других Рд-порфиринов [7–9]. Наличие в спектре фосфоресценции РтП только одной формы может быть обусловлено существенными изменениями во взаимодействии металлопорфирина с матрицей при замене хелатированного иона металла. Так, величина ионного радиуса r_i хелатированного иона уменьшается при переходе от иона Pd^{2+} ($r_i = 0.64 \text{ \AA}$) к иону Pt^{2+} ($r_i = 0.60 \text{ \AA}$) [18], однако, как нам представляется, различие весьма мало, чтобы объяснить такие большие возмуще-

ния во взаимодействии примесной молекулы с матрицей. Более вероятно альтернативное объяснение, которое заключается в том, что в твердой матрице формируются обе формы, как и в случае РдП, однако вероятность испускания одной из них крайне мала для регистрации свечения. Регистрация спектров фосфоресценции РтП при неселективном и селективном узкополосном возбуждении позволила обнаружить слабое дополнительное свечение, обусловленное наличием второй формы [19]. Данная спектральная форма приписана планарному конформеру молекулы РтП, который, по видимому, характеризуется крайне малой величиной вероятности излучательного перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Следует отметить, что температурная активация оказалась весьма полезным инструментом при интерпретации высокоразрешенных спектров фосфоресценции металлопорфиринов, несмотря на то, что она вносит определенные дополнительные сложности, обусловленные перекрыванием линий в спектре одной формы с термически активируемыми “горячими” линиями, принадлежащими другой форме.

Природа термически активируемого свечения и его применение для создания молекулярных люминесцентных термометров

Представленные в работе экспериментальные результаты демонстрируют выраженную температурную зависимость спектров фосфоресценции РдП и РтП в температурном диапазоне от 4.2 К до 210 К. Наблюдаемые изменения в спектрах обусловлены включением в процессы излучательной дезактивации “горячих” триплетных состояний. Установлено, что термическая активация подчиняется закону Аррениуса во всем исследованном

температурном диапазоне. Температурная активация “горячих” состояний в спектрах фосфоресценции PdП и PtП имеет в точности те же черты, что и замедленная флуоресценция E-типа [20, 21]. Энергия активации E_a “горячих”-линий находится в согласии с величиной энергетического зазора между нижним триплетным T_1 и термически активированным состояниями. Каждое из “горячих” триплетных состояний при заселении обладает собственным спектром фосфоресценции, состоящим из “горячего” 0–0-перехода и соответствующего набора вибронных переходов. При условии, что “горячие” триплетные состояния заселены, данные вибронные моды наблюдаются в спектрах, как было описано выше. При температурах, когда заселено более одного “горячего” состояния, наблюдаемый спектр является суперпозицией данных индивидуальных спектров. Так, вибронные “мультиплеты” могут наблюдаться с ростом температуры вместо одиночных вибронных линий, наблюдаемых при температуре жидкого гелия. В случае PtП в матрице *n*-нонана нижнее триплетное состояние T_1 практически опустошается при 30 К, и соответствующий ему вибронный спектр исчезает. Вибронный спектр, обусловленный испусканием из состояния T_2 , доминирует в спектре фосфоресценции при температурах выше 30 К. Время затухания фосфоресценции из “горячего” триплетного состояния должно быть тем же, что и время затухания нижнего триплетного состояния [21]. Экспериментальные результаты согласуются с таким требованием. Время жизни фосфоресценции τ_{ph} молекулы PdП в матрице *n*-нонана было измерено при температуре 77 К на длине волны 638.5 нм, соответствующей испусканию $T_1 \rightarrow S_0$ (0–0-переход), и на длине волны 631.1 нм, где наблюдается фосфоресценция из “горячего” триплетного состояния (см. рис. 1). Полученные величины $\tau_{ph} = 1.89$ мс совпали для двух случаев.

Диапазон температурной чувствительности фосфоресценции определяется двумя факторами. Нижний предел обусловлен величиной энергетического зазора между нижним триплетным и термически активируемым “горячим” состояниями. Представленные выше данные указывают, что первым термически активируемым состоянием во всех случаях является состояние T_2 как для PdП, так и для PtП. Таким образом, нижняя граница диапазона измерений зависит от величины расщепления δ квазивырожденного состояния $T_{1,2}$ в кристаллическом поле матрицы. Величина δ существенно ниже для PtП и слабо зависит от типа *n*-алкана: нами получены значения δ , равные соответственно 18, 18, 17 и 19 см⁻¹ для *n*-гексана, *n*-октана, *n*-нонана и *n*-декана. Для PdП величина расщепления δ более чем в два раза выше, чем для PtП, и обнаруживает сильную зависи-

мость от типа матрицы, особенно в случае непланарной формы F1. Для непланарной формы F1 PdП величина расщепления также оказывается более высокой, чем для планарной формы F0. Таким образом, нижняя граница температурного диапазона, оцененная из зависимости Аррениуса, варьирует от ~4 К (PtП в любой из матриц *n*-алканов) до ~70 К (непланарная форма F1 PdП в матрице *n*-октана).

Верхний предел определяется выбором матрицы Шпольского. С одной стороны, от типа матрицы зависит возможность формирования узких линий в спектре фосфоресценции. Неоднородное уширение существенно различается в ряду *n*-алканов [16]. Чем меньше неоднородное уширение в матрице, тем большая температура может быть достигнута. С другой стороны, температура может измеряться, пока выполняется закон Аррениуса. Представленные в работе данные показывают, что закон Аррениуса для молекул PdП в *n*-нонана не выполняется до температуры 210 К, что близко к температуре плавления *n*-нонана ($T_{пл} = 222$ К). Поэтому можно предположить, что верхний предел будет определяться температурой плавления матрицы: от ~140 К в *n*-пентане до ~240 К в *n*-декане.

Таким образом, может быть предложено семейство молекулярных термометров для криогенных температур, использующих температурную зависимость спектров фосфоресценции PdП и PtП в твердых матрицах *n*-алканов [22, 23]. Аналитический сигнал формируется на основе измерений интенсивности фосфоресценции на двух длинах волн λ_1 и λ_2 , соответствующих испусканию из нижнего триплетного T_1 и термически активированного “горячего” T_i -состояний. Температура определяется по калибровочной кривой, рассчитанной по уравнению Аррениуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А.П. // Усп. биол. химии. 1997. Т. 37. С. 293.
2. Papkovsky D.P., O’Riordan T.C. // J. Fluorescence. 2005. V. 15. P. 569.
3. Xie Y., Hill J.P., Charvet R., Ariga K. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2007. V. 7. P. 2969.
4. Иванова Ю.Б., Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж. // Росс. хим. журн. 2009. Т. LIII. С. 47.
5. Eastwood D.L., Gouterman M. // J. Mol. Spectr. 1970. V. 35. P. 359.
6. Lupton J.M. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2478.
7. Кнюкишто В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенькевич Э.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 59.
8. Кнюкишто В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенькевич Э.И. // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 6. С. 952.
9. Старухин А.С., Крук Н.Н. // Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 2. С. 298.

10. *Kruk M.M., Starukhin A.S.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6733. P. 67322O-1.
11. *Крук Н.Н., Старухин А.С.* // ЖПС. 2007. Т. 74. № 4. С. 460.
12. *Starukhin A., Kruk M., Czerwieniec R.* // J. Luminescence. 2008. V. 128. P. 531.
13. *Kruk M.M., Starukhin A.S., Czerwieniec R.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2008. V. 18. P. 1201.
14. *Adler A.D., Longo R.F., Kampas F., Kim J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2443.
15. *Крук Н.Н., Старухин А.С., Кнюкито В.Н., Ерзин Х.* // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 2. С. 312.
16. *Verma A.L., Bernstein H.J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 2560.
17. *Шульга А.М., Гладков Л.Л., Станишевский И.В., Старухин А.С.* // Теор. и экспер. хим. 1985. Т. 21. С. 431.
18. *Волков А.И.* Строение атомов и периодический закон. М.: Новое знание, 2006. 172 с.
19. *Starukhin A.S., Kruk M.M.* // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 3–4. P. 255.
20. *Parker C.A., Hatchard C.G.* // Trans. Farad. Soc. 1961. V. 57. P. 1894.
21. *Parker C.A.* Photoluminescence of Solutions. Amsterdam–London–New York: Elsevier Publishing Company, 1968. 420 p.
22. *Старухин А.С., Крук Н.Н.* // Патент РБ на изобретение № 11397 от 05.09.2008 г.
23. *Старухин А.С., Крук Н.Н.* // Патент РБ на изобретение № 12544 от 27.07.2009 г.