

**КВАНТОВАЯ ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ
ОДИНОЧНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ (МОЛЕКУЛ, КВАНТОВЫХ
ТОЧЕК, ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ)**

УДК 535.372:541.141

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ФОРМ
Pd-ПОРФИНА ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ:
ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ**

© 2007 г. А. С. Старухин, Н. Н. Крук

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 12.10.2006 г.

В тонкоструктурных спектрах фосфоресценции Pd-порфина в широком наборе матриц Шпольского при температуре жидкого гелия зарегистрировано наличие двух невзаимодействующих друг с другом спектральных форм в основном электронном состоянии. Соотношение двух форм можно варьировать в широких пределах путем выбора той или иной матрицы, что указывает на ее существенную роль в формировании конформации тетрапиррольного макроцикла. На основании сопоставления со спектрами резонансного КР и результатами исследований металлокомплексов порфина методами селективной спектроскопии показано, что коротковолновая спектральная форма соответствует плоской молекулярной структуре, в то время как длинноволновая форма соответствует неплоской молекулярной структуре с искажением порфиринового макроцикла типа “седло”. Совокупность полученных результатов указывает на то, что методы тонкоструктурной спектроскопии позволяют эффективно исследовать искаженные молекулярные структуры, которые стабилизируются в твердых матрицах при низких температурах.

PACS: 78.70.En

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы Pd(II) и Pt(II) с органическими лигандами привлекают большой интерес как перспективные материалы для использования в различных областях науки и техники. В частности, металлокомплексы порфиринов с указанными ионами рассматриваются в качестве базовых соединений для создания органических светодиодных матриц [1, 2 и ссылки в них]. Важнейшими характеристиками таких молекулярных систем являются спектральные параметры, которые в значительной степени определяют их возможное практическое использование. Представляет большой интерес характер изменений их спектральных характеристик в различных средах и при изменении таких факторов как температура, давление и т.д.

В последние годы в спектроскопии тетрапиррольных соединений большое внимание привлекают вопросы спектральных проявлений искажения структуры порфиринового макроцикла при комнатной и низких температурах [3–5]. Молекула Pd-порфина (Pd-П) представляет собой удобную модель для изучения неплоскостных искажений макроцикла, поскольку, во-первых, у нее отсутствуют периферические заместители, которые сами могут оказывать влияние на конформацию макроцикла, и, во-вторых, ион металла в молекуле Pd-П не присоединяет дополнительных лигандов [6], что позволяет избежать неоднозначности в интерпрета-

ции спектральных изменений, поскольку процессы экстралигандирования отсутствуют.

Исторически первые высокоразрешенные спектры фосфоресценции Pd-П в матрице Шпольского были зарегистрированы при 77 К [7], а затем для этого комплекса были зарегистрированы тонкоструктурные спектры фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции при температуре жидкого гелия в монокристаллах *n*-октана [8].

В условиях неразрешенных спектров фосфоресценции Pd-П при 77 К были обнаружены две спектральные формы, причем форма с длинноволновым сдвигом была приписана молекулярной структуре, в которой ион Pd(II) смещен из средней плоскости порфиринового макроцикла [6]. В работе [9] было доказано наличие двух конформаций Pd-П в основном электронном состоянии при 77 К, однако невозможность зарегистрировать тонкоструктурные спектры фосфоресценции не позволила авторам дать корректную интерпретацию типа искажения макроцикла [9]. Недавно нами было показано, что в высокоразрешенных спектрах Pd-П при гелиевых температурах в матрице *n*-октана молекула может иметь две конформации, что было доказано при регистрации селективно возбуждаемых спектров фосфоресценции и спектров возбуждения фосфоресценции, а также измерениями времен жизни двух спектральных форм [10].

В настоящей работе нами зарегистрированы высокоразрешенные спектры фосфоресценции Pd-П в наборе твердых матриц *n*-алканов при температуре жидкого гелия, проанализированы характер структурных искажений тетрапиррольного макроцикла и роль матрицы в стабилизации плоской и искаженной молекулярных конформаций Pd-П. Особенности колебательной структуры и спектральное проявление различных колебаний (в частности, колебаний с участием центрального металла) каждой из спектральных форм были изучены с использованием разрешенных во времени тонкоструктурных спектров фосфоресценции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Pd-порфин был синтезирован из свободного основания порфина (Frontier Scientific, Inc.) согласно процедуре, описанной в работе [11], с последующей хроматографической очисткой на окиси алюминия. Идентичность структуры установлена по электронным спектрам поглощения путем сравнения с литературными данными [8, 10]. Разбавленные растворы Pd-П в матрицах предельных углеводородов (Fluka, spectroscopic grade) охлаждались до температуры жидкого гелия (4.2 K) или в сверхтекучем гелии при 1.2 K. Во избежание концентрационных эффектов концентрация порфирина в приготовленных образцах составляла не более 10^{-6} M.

Техника для регистрации спектров фосфоресценции и возбуждения фосфоресценции подробно описана в [10]. Разрешенные во времени спектры были зарегистрированы при использовании прибора Stanford Research Gated Photon Counter SR 400, который позволял одновременно регистрировать два сигнала с различными сдвигами и полуширинами временного окна регистрации.

Спектры фосфоресценции при селективном лазерном возбуждении также регистрировались на высокочувствительном автоматизированном люминесцентном спектрометре, созданном на базе монохроматора ДФС-24 [12]. 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 фосфоресценции осуществлялась двухканальным усилителем-интегратором импульсных сигналов RIS-2002. Измерения кинетики затухания фосфоресценции выполнялись с помощью двухканального осциллографического цифрового блока BORDO 220 с полосой пропускания входного тракта 150 МГц.

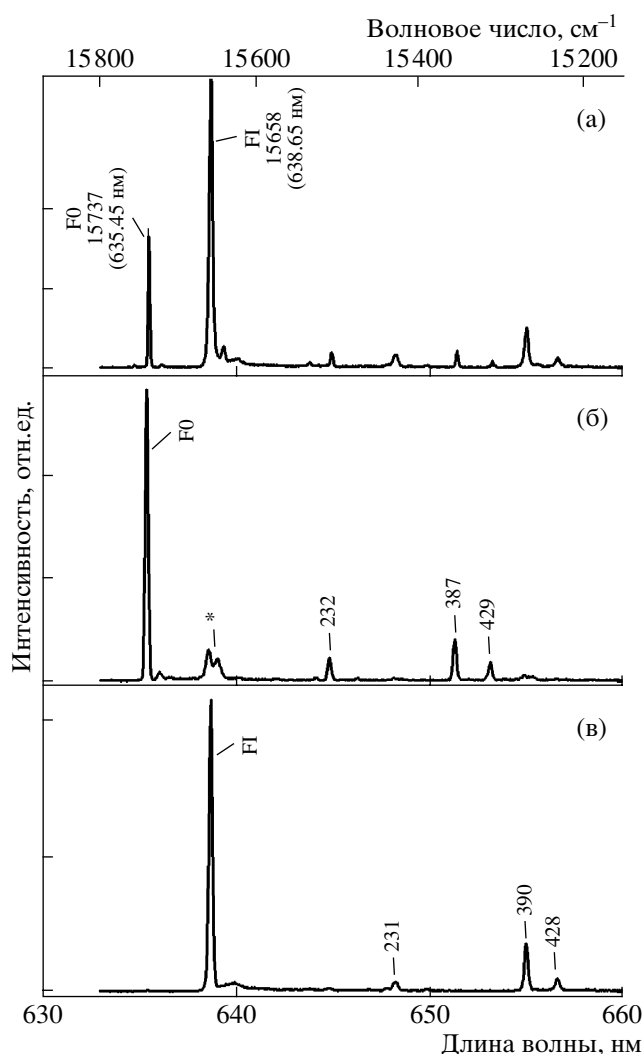


Рис. 1. Спектры фосфоресценции Pd-П в матрице *n*-октана при 1.2 K: а – неселективное возбуждение ($\lambda_{\text{возб}} = 363.8$ нм); б – селективное возбуждение формы F0 ($\lambda_{\text{возб}} = 520.45$ нм), в – селективное возбуждение формы FI ($\lambda_{\text{возб}} = 518.24$ нм). На спектре формы F0 символом * обозначены линии, обусловленные небольшим вкладом формы FI.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Область 0-0-перехода в спектрах фосфоресценции Pd-П в *n*-октане показана на рис. 1. При неселективном возбуждении (рис. 1а) регистрируется высокоразрешенный спектр фосфоресценции, интерпретацию которого не слишком просто выполнить. Как было показано в [10], спектр на рис. 1а представляет собой суперпозицию двух спектров с положением 0-0-переходов при 15737 и 15658 см^{-1} . При селективном возбуждении (рис. 1б и 1в) наблюдаются индивидуальные спектры двух спектральных форм, которые реализуются в основном электронном состоянии и присутствуют

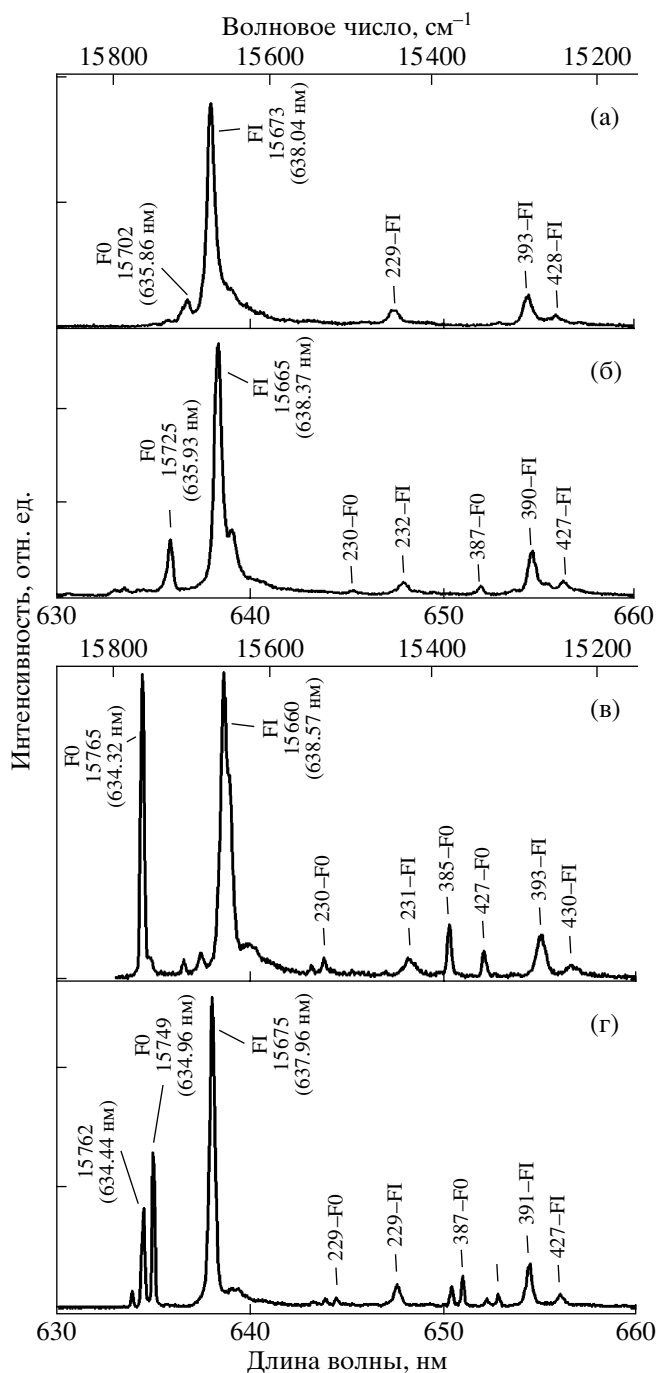


Рис. 2. Спектры флуоресценции Pd-П при неселективном возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 363.8$ нм) в твердых матрицах при 1.2 К: а – *n*-гексан, б – *n*-гептан, в – *n*-нонан, г – *n*-декан.

как независимые излучающие центры в исследуемом образце.

Такое утверждение основывается на регистрации двух индивидуальных спектров возбуждения флуоресценции при регистрации в области 15658 и 15737 см^{-1} и сканировании частоты возбуждающего излучения в области канала $S_0 \rightarrow S_1$,

а также спектров возбуждения при сканировании в канале $S_0 \rightarrow T_1$ и при регистрации в области вибронных полос около 1600 см^{-1} . Спектральные данные по спектрам возбуждения флуоресценции при указанных условиях приведены в работе [10]. В соответствии с ранее введенными обозначениями будем обозначать форму с положением 0–0 около 15737 см^{-1} как форму 0 (F0), а конформацию с 0–0-переходом около 15658 см^{-1} как форму I (FI). При этом форма F0 соответствует плоской молекулярной структуре Pd-П, тогда как длинноволновая форма FI соответствует неплоской искаженной структуре. Отнесение формы F0 к плоской конформации подтверждается хорошей корреляцией частот нормальных колебаний для такой формы при гелиевой температуре с данными спектроскопии резонансного КР для данной молекулы при комнатной температуре. Как широко признано, при обычной температуре молекула Me-П имеет плоскую структуру и соответствует симметрии D_{4h} [13, 14]. Дополнительным аргументом является и поведение данных спектральных форм при повышении температуры, так как при приближении к температуре плавления искаженная структура FI исчезает и проявляется только форма F0 [6].

Не останавливаясь на деталях обсуждения типа искажения молекулы Pd-П, которые подробно рассмотрены нами в работе [10], отметим, что форма FI относится к так называемому искажению типа “седло”, а не “купол”, как предполагалось ранее [9]. Хорошим индикатором типа искажения макроцикла является поведение ряда высокочастотных колебаний, которые в значительной степени являются валентными колебаниями метиновых мостиков C_aC_m (вклад около 95%) [13]. Это обусловлено тем, что именно метиновые мостики испытывают наибольшие искажения при формировании неплоских конформаций тетрапиррольного макроцикла [15]. Так, при образовании конформации типа “купол” металл выходит из плоскости макроцикла, что сопровождается существенным удлинением связей C_aC_m , и частоты соответствующих валентных колебаний при этом понижаются. Роль матрицы, по-видимому, возрастает при образовании конформации типа седло, когда из плоскости макроцикла попарно выходят противоположные пиррольные кольца. При этом метиновые мостики остаются в плоскости порфиринового макроцикла, и взаимодействие с матрицей либо практически не выражено, либо приводит к уменьшению длин C_aC_m -связей, что определяется характером взаимодействия между примесной молекулой и матрицей.

В силу этого представляется важным изучить энергетические параметры и величины сдвигов частот нормальных колебаний для конформа-

ций порфиринового макроцикла, стабилизированных в различных матрицах при гелиевых температурах. В качестве такого набора матриц выбран гомологический ряд предельных углеводородов. Как видно из рис. 2, во всех спектрах Pd-П в различных матрицах возможно наблюдать проявление двух типов конформаций. Отметим, что в матрице *n*-нонана концентрация обоих типов спектральных форм практически одинакова, и наблюдается максимальное расщепление по энергии ($E_{F0} - E_{F1} = 103 \text{ см}^{-1}$) между формами F0 и F1. В матрице *n*-гексана реализуется преимущественно форма F1, а содержание формы F0 составляет не более 10%. Это, по-видимому, связано со слишком короткой длиной углеводородной цепочки и достаточно разупорядоченным характером взаимодействия матрицы и молекулы Pd-П.

Зависимость величины расщепления спектральных форм Pd-П от длины углеводородной цепочки матрицы показана на рис. 3. Анализ приведенной зависимости обнаруживает сложный характер: увеличение длины цепочки при переходе от *n*-гексана к *n*-нонану сопровождается ростом величины расщепления $E_{F0} - E_{F1}$, причем зависимость имеет линейный характер. Дальнейшее увеличение длины цепочки при переходе от *n*-нонана к *n*-ундекану (последнему случаю соответствует неоднородно уширенный спектр флуоресценции) приводит к уменьшению величины расщепления. Такой ход зависимости можно объяснить следующим образом. В матрице *n*-нонана, по-видимому, наблюдается оптимальное соотношение геометрических параметров примесной молекулы Pd-П и матрицы. При этом переход от *n*-гексана к *n*-нонану отражает более упорядоченный тип внедрения примесных молекул в кристаллическую матрицу. При более длинных углеводородных цепочках степень упорядоченности внедрения ухудшается, о чем свидетельствует более сложная структура мультиплета в матрице *n*-декана и почти полное исчезновение тонкой структуры спектра флуоресценции в матрице *n*-ундекана. В последнем случае наблюдается два относительно узких пика (проявление двух спектральных форм) на фоне неоднородно уширенного спектрального распределения, что означает исчезновение эффекта Шпольского (проявление конечного набора сайтов в поликристаллических матрицах) и соответственно переход к неоднородно уширенному спектру флуоресценции.

В таблице приведены значения трех частот нормальных колебаний, которые имеют доминирующий вклад валентных колебаний $C_a C_m$ метиновых мостиков. Разница в значениях частот каждого из этих колебаний для форм F0 и F1, как правило, невелика. Наибольшие изменения частот

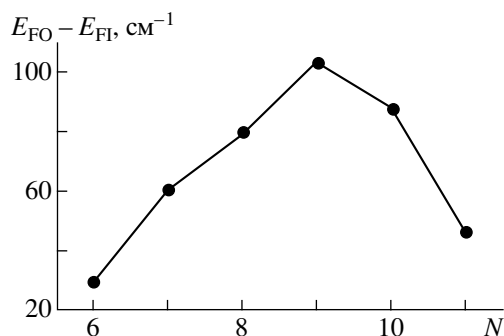


Рис. 3. Зависимость энергии расщепления плоской F0 и неплоской F1 форм от количества *N* атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

наблюдаются в матрице *n*-нонана, что хорошо коррелирует с данными по влиянию матриц на величину расщепления $E_{F0} - E_{F1}$ (рис. 3) и, таким образом, подтверждает влияние матрицы на высокочастотные колебания порфиринового макроцикла. В матрицах с меньшей или большей длиной углеводородной цепочки частотные сдвиги существенно слабее. Как было указано выше, такой тип частотных сдвигов является характерным для неплоскостных искажений типа “седло”.

Особенности проявления колебательной структуры каждой из спектральных форм были изучены с использованием разрешенных во времени тонкоструктурных спектров флуоресценции при 1.2 К. На рис. 4 приведены спектры флуоресценции в спектральной области до 1000 см^{-1} для формы F1 (для формы F0 зарегистрированы аналогичные спектры), которые были зарегистрированы без временной задержки между импульсом фотовозбуждения и временным окном регистрации свечения (рис. 4а) и с временной задержкой между ними (рис. 4б). Из сопоставления двух спектров видно, что ряд линий (231, 621, 659, 698, 856 и 901 см^{-1}) в спектре, снятом с задержкой относительно импульса фотовозбуждения, имеет существенно более высокие интенсивности по сравнению со спектром, зарегистрированным без временной за-

Частоты нормальных колебаний в высокочастотной области спектров флуоресценции Pd-П в матрицах *n*-алканов при 1.2 К (см^{-1})

Матрица	Форма F0			Форма F1		
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_1	ν_2	ν_3
<i>n</i> -гексан	—	—	—	1567	1608	1628
<i>n</i> -гептан	1562	1598	—	1564	1602	1624
<i>n</i> -октан	1560	1600	1630	1567	1603	1638
<i>n</i> -нонан	1559	1596	1624	1573	1604	1630
<i>n</i> -декан	1561	1598	—	1563	1603	1624

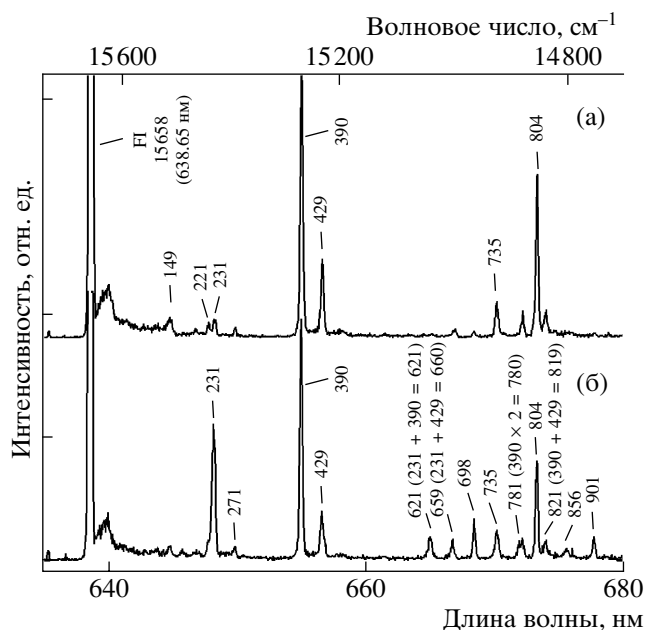


Рис. 4. Спектры фосфоресценции формы FI Pd-P с разрешением во времени при селективном возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 518.24$ нм) в матрице *n*-октана при 1.2 К: а – без задержки окна регистрации относительно импульса фотовозбуждения, длительность строба регистрации 0.2 мс, б – задержка окна регистрации относительно импульса фотовозбуждения 1.6 мс, ширина строба регистрации 0.4 мс. Масштаб по оси ординат для обоих спектров одинаков.

держки. Ранее показано [10, 16], что время затухания кинетики фосфоресценции, измеренное на частоте вибронного перехода 231 см^{-1} , в несколько раз больше, чем таковое для линий 390, 429, 781, 804 см^{-1} и т.д. В спектрах с временным разрешением нами обнаружено, что подобная картина наблюдается не только для этой линии, но и для составных колебаний с ее участием (621 и 659 см^{-1}), а также для линий с частотами 698, 856 и 901 см^{-1} . Такое anomальное поведение кинетики затухания фосфоресценции линии с частотой 231 см^{-1} было интерпретировано нами как результат суперпозиции плоского и неплоского колебания с частотой 231 см^{-1} , в которое основной вклад вносят колебания связи Pd-N [10]. Поэтому составные колебания с участием этой моды демонстрируют подобное поведение в спектрах фосфоресценции, снятых с временным разрешением. В то же время линии с частотами 698, 856 и 901 см^{-1} , хотя и обнаруживают такое же поведение, не могут быть интерпретированы как проявление составных колебаний с участием моды 231 см^{-1} .

Общепринята точка зрения, что в спектрах фосфоресценции в основном активны плоские нормальные колебания, хотя в формировании спектров фосфоресценции возможно также участие *Z*-компоненты триплетного уровня [16, 17],

что может привести к проявлению в спектрах фосфоресценции неплоских нормальных колебаний. Как было показано в работе [18], частоты неплоских деформационных колебаний в ИК-спектрах порфиринов могут проявляться в частотном интервале до 1000 см^{-1} . Для молекулы Pd-P в ИК-спектрах зарегистрированы неплоские деформационные колебания с частотами 694, 857 и 895 см^{-1} [18]. По нашему мнению, линии с частотами 698, 856 и 901 см^{-1} в спектрах фосфоресценции Pd-P коррелируют с указанными частотами неплоских колебаний, активных в ИК-спектрах, и, вероятно, обусловлены проявлением неплоских деформационных колебаний порфиринового макроцикла в спектрах фосфоресценции. Мы планируем проведение дополнительных экспериментов для проверки данного предположения, и их результаты будут доложены в отдельной работе.

В заключение отметим, что выполненные исследования позволили проследить проявления двух спектральных форм Pd-порфина в тонкоструктурных спектрах фосфоресценции в широком наборе матриц Шпольского при температуре жидкого гелия. Показано, что стабилизация коротковолновой (плоской) или длинноволновой (деформированной) формы может быть осуществлена путем выбора матрицы, что указывает на ее существенную роль в формировании конформации тетрапиррольного макроцикла. Зарегистрированные спектры фосфоресценции Pd-порфина с временным разрешением применены для интерпретации вибронных спектров и позволили установить факт проявления неплоских деформационных колебаний в спектрах фосфоресценции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X06P-024). Авторы выражают искреннюю признательность Х. Ерзину и В. Финкенцеллеру за возможность выполнения ряда экспериментов и полезные дискуссии при обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baldo M.A., O'Brien D.F., You Y. et al. // *Nature* (London). 1998. V. 395. № 10. P. 151–154.
2. Lane P.A., Palilis L. C., O'Brien D.F. et al. // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 235206.
3. Czernuszewich R.S., Li X., Spiro T.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 18. P. 7024–7031.
4. Drain C.M., Gentemann S., Roberts J.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 15. P. 3781–3791.
5. Haddad R.E., Gazeau S., Pecau J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 5. P. 1253–1268.

6. Eastwood D.L., Gouterman M. // J. Mol. Spectr. 1970. V. 35. P. 359–375.
7. Градюшко А.Т., Машенков В.А., Соловьев К.Н. // Биофизика. 1969. Т. 14. № 5. С. 827–835.
8. Noort M., Jensen G., Canters G.W., van der Waals J.H. // Spectr. Acta. A. 1976. V. 32. P. 1371–1375.
9. Кнюкишто В.Н., Шульга А.М., Сагун Е.И., Зенекевич Э.И. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 59–68.
10. Starukhin A.S., Kruk M.M. // Chem. Phys. Lett. submitted.
11. Adler A.D., Longo R.F., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2443–2445.
12. Крук Н.Н., Старухин А.С., Кнюкишто В.Н., Ерзин Х. // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 2. С. 312–315.
13. 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. 267–305.
14. Verma A.L., Bernstein H.J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 7. P. 2560–2565.
15. Song X.-Zh., Jentzen W., Jia S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 51. P. 12975–12988.
16. Canters G.W., Kooter J.A. // Mol. Phys. 1980. V. 24. № 6. P. 1431–1450.
17. Соловьев К.Н., Градюшко А.Т., Цвирко М.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 9. С. 1826–1833.
18. Gladkov L.L., Gradyushko A.T., Shulga A.M., Solovyov K.N., Starukhin A.S. // J. Molec. Struct. 1978. V. 47. P. 463–493.