

Т. Ф. КАЧУРА, академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО,
К. Н. СОЛОВЬЕВ, М. П. ЦВИРКО

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ИТТЕРБИЯ

Вопрос о возможности внутримолекулярной миграции энергии электронного возбуждения в молекулах металлопорфиринов имеет принципиальное значение для понимания фотофизических свойств комплексов порфиринов с переходными металлами. Известно, что большое число переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag и др.) образуют с порфиринами нелюминесцирующие комплексы. Причина отсутствия люминесценции в этих соединениях не выяснена. Предполагается, что это может быть связано с передачей энергии электронного возбуждения с уровня порфиринового кольца на уровни d -электронов переходных металлов с последующей безызлучательной дезактивацией. Наличие у Ni-порфиринов низколежащего уровня, связанного с возбуждением $3d$ -электронов атома никеля, показано недавно нами (¹) с помощью межмолекулярного триплет-триплетного переноса энергии. Процессы внутримолекулярной миграции энергии могут иметь место и в биологических системах, содержащих порфириновое кольцо.

Исследовать возможность такой миграции можно, вводя в центр порфиринового кольца в качестве люминесцентного «зонда» редкоземельные ионы (р.з.и.). Как известно, в хелатных соединениях р.з.и. с β -дикетонами и другими органическими лигандами при возбуждении органической части молекулы наблюдается испускание линейчатого спектра, соответствующего переходам между уровнями $4f$ -электронов р.з.и. (²⁻⁴), причем установлено, что эта люминесценция наблюдается лишь при условии, что резонансный уровень р.з.и. лежит ниже триплетного уровня органической части молекулы (⁵⁻⁷). Описанное явление обусловлено внутримолекулярным переносом энергии электронного возбуждения.

Попытка обнаружить люминесценцию иона иттербия, введенного в центр порфиринового кольца, была сделана одним из нас и М. Г. Гуревичем в работе (⁸), в которой были впервые получены редкоземельные комплексы синтетического тетраэтетрабензопорфирина — фталоцианина (ФЦ). Люминесценция Yb-ФЦ не была обнаружена (наблюдение люминесценции иттербия в комплексе с дибензоилметаном (⁹) было подтверждено). В работе (⁸) был сделан вывод, что триплетный уровень фталоцианинового кольца расположен ниже резонансного уровня $^2F_{7/2}$ иттербия ($\sim 10\ 300\ \text{см}^{-1}$). Этот вывод впоследствии подтвержден экспериментально (¹⁰⁻¹²).

Триплетный уровень металлокомплексов ТБП расположен около $12\ 500\ \text{см}^{-1}$ (¹³), т. е. выше уровня $^2F_{7/2}$ Yb³⁺, и, следовательно, комплекс ТБП с иттербием является удобным объектом для обнаружения внутримолекулярной миграции энергии в металлопорфириновой системе. Трудность заключается в приготовлении такого комплекса (комплексы ФЦ с р.з.и. были получены в (⁸) путем сплавления солей редких земель с o -цианбензамидом, а этот способ не поддается обобщению на другие производные порфина). Нами разработаны способы получения комплексов порфиринов с р.з.и., которые будут опубликованы в другом месте. В настоящей статье приводятся результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств полученных иттербиевых комплексов ТБП, различающихся лиган-

дами, присоединенными перпендикулярно к кольцу по третьей валентности иттербия (атом хлора и остаток ацетилацетона — АА).

Измерения производились на светосильной спектрометрической установке, собранной на базе двух дифракционных монохроматоров с плоскими решетками 1200 штр/мм (дисперсия 16 А/мм в первом порядке, относительное отверстие 1:3,5). В качестве фотоприемника в области 800—1200 нм использовался ФЭУ-83 с фотокатодом С-1.

Спектроскопическое исследование показало, что иттербиевые комплексы ТБП имеют спектры поглощения в видимой области, типичные для металлокомплексов этого порфирина, и не обладают ни флуоресценцией, ни фосфоресценцией органической части молекулы. В то же время они обла-

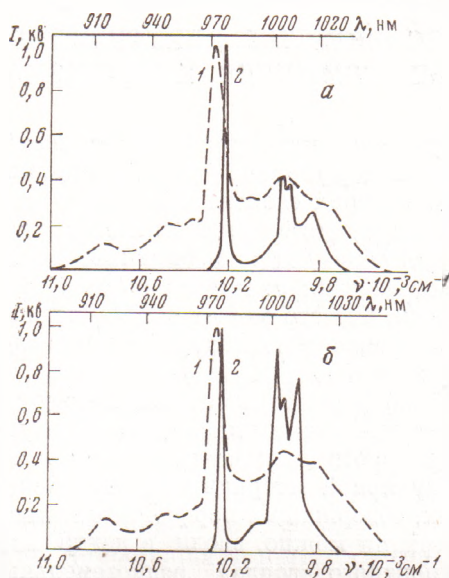


Рис. 1

Рис. 1. Спектры люминесценции YbCl—ТБП в бензоле (а) и YbAA—ТБП в диметилформамиде (б) ($C=10^{-5}$ мол/л). 1 — 300° К, 2 — 77° К

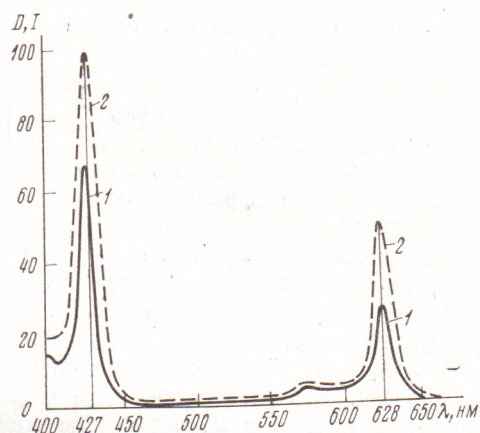


Рис. 2

Рис. 2. Спектр поглощения (1) и некорректированный спектр возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} 975$ нм) (2) YbAA—ТБП в диметилформамиде при 300° К

дают люминесценцией в ближней инфракрасной области, принадлежащей иону иттербия. Спектры люминесценции Yb³⁺ в ТБП зависят от температуры и растворителя и не зависят от $\lambda_{\text{возб}}$. При 77° К спектр люминесценции состоит из четырех полос (уширенных линий), причем коротковолновая полоса свечения $\sim 10\ 300$ см⁻¹ очень узка и интенсивна (см. рис. 1). Мы будем называть ее главной линией. Общий вид спектра похож на описанный Перкинсом и Кросби (14) для хелатных соединений Yb³⁺ с β-дикетонами. При комнатной температуре полосы уширены, наиболее интенсивная полоса заметно смещена в коротковолновую сторону и, кроме того, имеются новые полосы в области коротких длин волн (см. рис. 1), причем спектр люминесценции в этой области обнаруживает сходство со спектром поглощения иона Yb³⁺ в хелатных соединениях, исследованных в (14). При использовании в качестве растворителей азотистых оснований (пиридин, хинолин), молекулы которых способны образовывать донорно-акцепторные связи с атомом металла, наблюдается уширение полос люминесценции Yb³⁺, смещение спектра в коротковолновую сторону и изменение расстояний между полосами. Интересно, что в *n*-октане, образующем при 77° К кристаллическую матрицу Шпольского, ширина линий испускания иттербия заметно меньше, чем в неполярном бензоле. Данные о положении спектральных линий и полос иттербиевых комплексов ТБП в различных условиях представлены в табл. 1.

Для окончательного доказательства существования внутримолекулярного переноса энергии в исследованных комплексах были исследованы спектры возбуждения обнаруженной люминесценции. Из рис. 2 видно, что спектр возбуждения люминесценции Yb^{3+} совпадает со спектром поглощения комплекса, принадлежащим π -электронной системе порфиринового кольца и имеющим типичный для металлокомплексов ТБП вид. Это доказывает, что ион иттербия получает энергию возбуждения от органической части молекулы. Кроме того, полученные спектры возбуждения являются также

Таблица 1

Вещество	Растворитель	77° К			300° К *		
		λ_{max} , нм	ν_{max} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	λ_{max} , нм	ν_{max} , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹
YbCl — ТБП	Октан + бензол	978	10225				
		1003	9970	255			
		1005	9950	275			
	Бензол	1012	9881	344			
		978,5	10220		975	10221	
		1004	9960	260	953	10493	270
YbAA — ТБП	Диметилформамид	1006,5	9935	285			
		1017	9833	387	930	10752	530
		978	10245		976	10205	
		1003	9970	245	955	10449	240
		1006	9940	275	931	10753	550
		1012	9881	334			
YbCl — ТБП	Пиридин	977	10235		977	10235	
		1004	9960	275	957	10493	260
		1021	9794	441	935	10695	460
	Хинолин	1035	9662	573			
		977	10235		977	10235	
		1004	9960	275	957	10493	260
		1021	9794	441	935	10695	460
		1035	9662	573			

* Для комнатной температуры приводятся только положения «главной» и коротковолновых полос.

доказательством структуры комплексов. Действительно, спектр поглощения ясно показывает, что в центре молекулы имеется атом металла (спектры поглощения металлокомплексов ТБП резко отличаются от спектра безметалльного ТБП — см. (13)), а спектры возбуждения и испускания показывают, что это — атом иттербия.

Были выполнены измерения квантового выхода и длительности описанной люминесценции. Квантовый выход B составляет 0,005, длительность τ равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ сек. (в бензоле); эти величины в пределах ошибки опыта (20% для B , 5% для τ) не зависят от температуры. Полученное значение τ значительно меньше наблюдаемого для неорганических кристаллов, активированных иттербием (около $2 \cdot 10^{-3}$ сек. (15)), уменьшение выхода соответствует сокращению τ (если определить радиационное время жизни как τ/B , то получим $2,5 \cdot 10^{-3}$ сек., что соответствует приведенному выше значению для активированных кристаллов, где $B \approx 1$). Таким образом, безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения осуществляется уже после акта переноса энергии к иону Yb^{2+} . Это означает высокую эффективность внутримолекулярного переноса энергии, о чем говорит также полное отсутствие низкотемпературной фосфоресценции органической части молекулы ($B_{фосф} < 10^{-4}$). У полученного нами Gd—ТБП наблюдается интенсивная фосфоресценция с $\tau_{фосф} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ сек. Отсюда следует, что вероятность переноса энергии в исследованных комплексах иттербия превышает 10^7 сек⁻¹, если считать, что перенос идет через нижнее триплетное состояние. Такую же величину дают опыты по влиянию кислорода в жидких растворах. При 300° К кислород не тушит люминесценцию иттербия и,

следовательно, дезактивация триплетных состояний кислородом, вероятность которой имеет такой же порядок величины (10^7 сек⁻¹), не конкурирует с процессом переноса энергии.

Обсуждение спектров люминесценции иттербиевых комплексов ТБИ целесообразно начать с ряда общих положений. Ион Yb^{3+} имеет электронную конфигурацию... $4f^{13}$ и всего один мультиплетный терм 2F , принадлежащий $4f$ -электронам. Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия компоненты этого термина $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ оказываются далеко отстоящими, что и дает характерные для Yb^{3+} переходы в ближней инфракрасной области спектра, которые являются, таким образом, внутримultipлетными. Кратность вырождения $2J+1$ для основного уровня $^2F_{7/2}$ равна 8, а для резонансного уровня $^2F_{5/2}$ она равна 6, однако в силу теоремы Крамерса в электрическом поле низкой симметрии уровень $^2F_{7/2}$ расщепляется только на 4 компоненты, а уровень $^2F_{5/2}$ — на 3 компоненты (см. (16)).

Низкотемпературные спектры люминесценции Yb^{3+} в комплексах с ТБИ легко интерпретировать, поскольку в них наблюдаются именно 4 полосы в соответствии с числом штарковских подуровней уровня $^2F_{7/2}$. При 77° К в возбужденном состоянии заселенным оказывается только нижний подуровень и испускание происходит с этого подуровня на четыре подуровня основного состояния. Расстояния между последними значительно отличаются от наблюдавшихся у иттербиевых комплексов β -дикетонатов (14), но для растворов в пиридине и хинолине это различие много меньше. По-видимому, эти эффекты связаны с симметрией окружения иона Yb^{3+} , а не с силой связи иона с органическими лигандами. При присоединении к комплексу дополнительного лиганда (пиридина или хинолина) симметрия ближайшего окружения иона приближается к октаэдрической, как у β -дикетонатов, а сила связи иона с кольцом не должна существенно измениться.

Появление коротковолновых полос при комнатой температуре находит естественное объяснение в заселении подуровней уровня $^2F_{5/2}$, которые комбинируют с нижним подуровнем уровня $^2F_{7/2}$. В связи с диффузностью полос и некоторым усложнением спектральной картины определять положение подуровней верхнего уровня с той же точностью, что и для основного уровня, не удастся. Полученные из спектров люминесценции расстояния между подуровнями уровней $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ приведены в табл. 1.

В заключение отметим, что порфириновые комплексы других р.з.и. также представляют собой интересные объекты для спектрально-люминесцентного исследования, хотя для большинства из них сенсibilизованная люминесценция р.з.и. не должна наблюдаться в силу энергетических соображений. Исследование таких комплексов может пролить свет на ряд сложных вопросов фотофизики нелюминесцирующих молекул.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
11 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, В. В. Сапунов, Оптика и спектроскопия, 36, 335 (1974). ² S. I. Weissman, J. Chem. Phys., v. 10, 214 (1942). ³ А. Н. Севченко, А. К. Трофимов, ЖЭТФ, т. 21, 2 (1951). ⁴ А. Н. Севченко, А. Г. Морачевский, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 15, 628 (1951). ⁵ В. В. Кузнецова, А. Н. Севченко, В сборн. Физические проблемы спектроскопии Матер. XIII Совещ. по спектроскопии, 1960 г., т. 1, М., 1962, стр. 236. ⁶ G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, J. Chem. Phys., v. 34, 743 (1961). ⁷ R. E. Whan, G. A. Crosby, J. Mol. Spectry, v. 8, 315 (1962). ⁸ М. Г. Гуревич, К. Н. Соловьев, Докл. ДАН БССР, т. 5, 292 (1961). ⁹ G. A. Crosby, M. Kasha, Spectrochim. Acta, v. 10, 377 (1958). ¹⁰ К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, Т. Ф. Качура, Журн. прикл. спектроскоп. т. 7, 773 (1967); Оптика и спектроскопия, т. 27, 50 (1969). ¹¹ К. Н. Соловьев, Докторская диссертация, Минск, 1969. ¹² P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff, J. Chem. Phys., v. 55, 31 (1971). ¹³ К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Т. Ф. Качура, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 27, 767 (1963). ¹⁴ W. G. Perkins, G. A. Crosby, J. Chem. Phys., v. 42, 407 (1965). ¹⁵ F. W. Ostermayer, I. P. van der Ziel et al., Phys. Rev. B, v. 3, 2698 (1971). ¹⁶ М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, 1953.