

УДК 543.428.4:547.979.733

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ЭРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА: АНАЛИЗ ДАННЫХ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2023 г. Р. Н. Можчиль^{a, b, *}, А. М. Ионов^{a, **}, С. И. Божко^a,
В. Д. Румянцева^c, А. П. Менушенков^b, А. Л. Тригуб^d

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^cМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571 Россия

^dНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: mr_mozhchil@mail.ru

**e-mail: ionov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения исследованы особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых металлопорфиринов $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBg}_8$, $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ и прекурсорных тетрафенилпорфиринов TPP и TPPBg_8 . С помощью фотоэлектронной спектроскопии определены параметры структуры остовных уровней $\text{Er}4d$, $\text{N}1s$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Br}3d$ и валентной зоны. Установлен характер изменения электронной структуры тетрафенилпорфиринов при внедрении центрального атома эрбия – равномерное перераспределение электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-группы. Из анализа спектров рентгеновского поглощения установлено влияние присоединения брома в мезо-позиции макроцикла на параметры локальной атомной структуры эрбиевого порфиринового комплекса и подтверждено целочисленное трехвалентное состояние металла (Er^{3+}) в редкоземельных металлопорфинах.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, редкоземельные металлопорфирины, тетрафенилпорфирин, эрбий.

DOI: 10.31857/S102809602301017X, **EDN:** BLMGER

ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфирины благодаря своим нелинейно-оптическим свойствам перспективны в качестве активных сред для оптических коммуникаций, обработки оптических и электрических сигналов, хранения информации [1]. Порфирины, представляющие интерес в качестве низко-размерных проводников [2], перспективны для нанотехнологий и создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул, чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей [1].

Молекулы порфиринов образуют с редкоземельными металлопорфинами стабильные комплексы, которые обладают интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра [3].

Введение различных заместителей в мезо- и/или β -положения макроцикла позволяет изменять физико-химические свойства металлопорфиринов, что играет важную роль при использовании их в медицине и фотохимии [4].

Настоящая работа посвящена исследованию локальной атомной и электронной структуры эрбиевых тетраарилпорфиринов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез редкоземельных порфиринов

Исследуемые порфириновые комплексы и ацетилацетонатные соли иттербия были синтезированы в лаборатории Московского технологиче-

ского университета (МИРЭА). Соединения получены при кипении пяти–десятикратного избытка ацетилацетоната эрбия (3) ($\text{Er}(\text{acac})_3$) и свободно-го основания порфирина в 1,2,4-трихлорбензоле в инертной атмосфере в течение 2–7 ч в зависимости от порфирина. Растворители упаривали в вакууме, хроматографировали на силикагеле 60, металлокомплексы перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол, подробно синтез описан в [5].

Образцы для исследований методом РФЭС приготавливали методом химического осаждения растворов металлопорфиринов в CHCl_3 и CCl_4 на подложке Ag, а также методом механического впрессовывания в подложку металлического индия (In). Перед проведением исследований образцы отжигали (0.5–1 ч) при $T = 400 \text{ K}$ *in situ* в сверхвысоком вакууме (10^{-9} Торр) для удаления поверхностных загрязнений.

Фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре KRATOS AXIS ULTRA DLD со сферическим секторным анализатором, ионной пушкой, ультрафиолетовым и рентгеновским источниками. Эксперименты по исследованию поверхности металлопорфиринов проводили в сверхвысоком вакууме (5×10^{-10})–(3×10^{-9}) Торр с использованием излучения AlK_α 1486.69 эВ (энергетическое разрешение 0.48 эВ, энергию связи калибровали по линии Ag $3d_{5/2}$). Образцы для исследования методом РФЭС приготавливали методом впрессовывания в индиевую фольгу *ex situ*.

Использованные в работе экспериментальные данные были получены методом рентгеновской спектроскопии поглощения на станции “Структурное материаловедение”, расположенной на канале Курчатовского центра синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”) [6]. Источником синхротронного излучения служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца “Сибирь-2”. Энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60–70 мА. Измерения проводили при комнатной температуре в геометрии пропускания (монохроматор Si(111) с вырезом канала), т.е. измеряли интенсивность рентгеновского пучка до и после образца с помощью ионизационных камер. Монохроматор был откалиброван по спектрам максимального поглощения ($E_0 = 8363$ и 13473 эВ) для *K*-краев Er и Br соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование методом РФЭС

Анализ обзорных РФЭС-спектров исследованных порфиринов продемонстрировал присутствие всех элементов, входящих в состав исследуемых соединений. В спектрах остовных уровней отчетливо наблюдаются линии всех элементов,

входящих в состав прекурсорных порфиринов и металлопорфиринов (Er4*d*, N1*s*, C1*s*, O1*s*, Br3*d*). Стоит отметить, что относительные концентрации элементов, по данным РФЭС, в первом приближении соответствуют химическому составу.

В РФЭС-спектрах остовных уровней N1*s*-состояний тетрафенилпорфирина и TPPBg_8 (рис. 1) отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура при энергии связи 399.4 и 397.2 эВ для TPP, 399.3 и 397.1 эВ для TPPBg_8 , отвечающая азоту в пирро-группе (конфигурация связи sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно, что хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов и родственных им фталоцианиновых соединений. В спектрах металлопорфиринов наблюдается изменение состояния N1*s*, что указывает на равномерное распределение электронной плотности между пирро- и аза-N в порфиринах после присоединения эрбия, что находится в хорошем согласии с данными, полученными для металлопорфиринов ($Me = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) и фталоцианинов Cu [7]. Так называемое “металлирование” (введение металла в центр молекулы TPP) приводит к замещению двух атомов водорода металлом, который, в свою очередь, равнозначно взаимодействует со всеми атомами азота в координационной полости и приводит к равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота и появлению одного уширенного пика N1*s*-уровня.

Поскольку эрбий — это редкоземельный элемент (состояние $\text{Er}^{3+}, \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 \dots$), у которого 4*f*-оболочка частично заполнена, 4*d*-спектр представлен мультиплетом [8]. Отметим, что характер мультиплетного расщепления линии Er4*d* у оксида эрбия и металлического эрбия различается. Разложение спектров остовного уровня Er4*d* бромного и безбромного порфиринов демонстрирует идентичное состояние эрбия со схожими параметрами разложения. Это указывает на то, что присоединение брома в мезо-положения не приводит к изменению электронного состояния эрбия. Мультиплетное расщепление по параметрам близко к оксиду эрбия, т.е. электронная структура эрбия в макроциклах близка к электронной структуре эрбия(III).

В РФЭС-спектре остовного уровня Br3*d* в $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBg}_8$ (рис. 2), как и для TPPBg_8 , отчетливо наблюдается дублет линий $\text{Br}3d_{5/2}$ и $\text{Br}3d_{3/2}$, со спин-орбитальными отношениями, близкими к 3 : 2, что указывает на единственное состояние брома в молекуле порфирина. Отсутствие заметного изменения линии Br3*d* при металлизации TPPBg_8 эрбием указывает на сохранение электронного состояния брома.

В РФЭС-спектрах остовного C1*s*-уровня всех исследованных эрбиевых комплексов наблюдается широкий пик, обусловленный различными со-

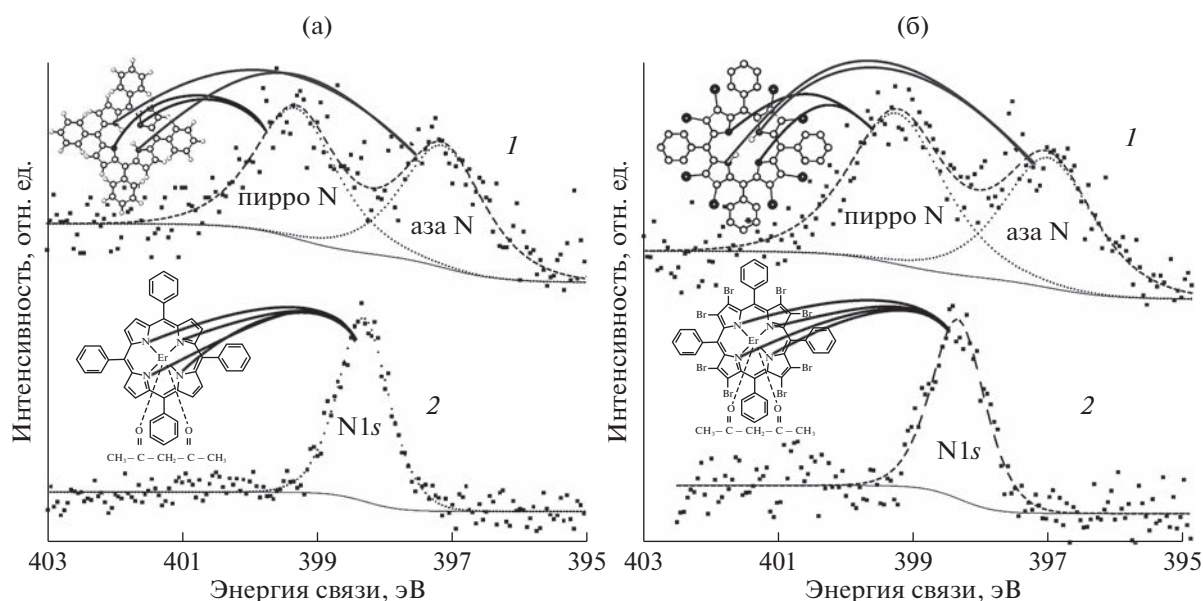


Рис. 1. Разложение спектральной линии N1s: а – в TPP (1) и в Er(asac)TPP (2); б – в TPPBr₈ (1) и Er(asac)TPPBr₈ (2).

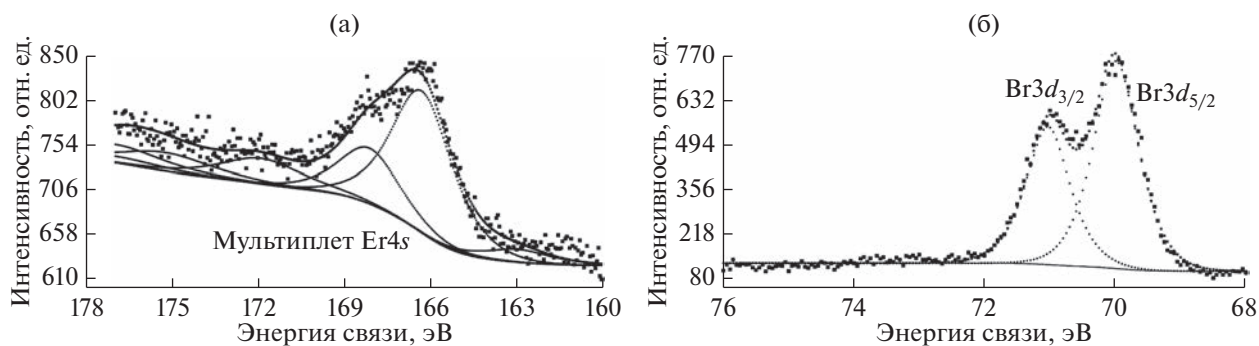


Рис. 2. Разложение РФЭ-спектров: а – Er4d в Er(asac)TPP; б – Br3d в Er(asac)TPPBr₈.

стояниями атомов углерода, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле, пики которых обладают незначительными химическими сдвигами [9] (рис. 3). Разложение линии O1s Er(asac)TPP и Er(asac)TPPBr₈ дает относительно узкие линии, отвечающие за кислород в соединении и наличие малого загрязнения, которые аналогично иттербиевым комплексам [9] получены в процессе хранения, подготовки и транспортировки образцов на воздухе.

Спектры валентных зон, исследованных порфиринов (без металлов и эрбиевых) ($h\nu = 1486.69$ эВ) представлены на рис. 4. Анализ экспериментальных и литературных данных [4, 9] позволяет высказать предположение, что валентная зона порфиринов, аналогично металлопорфиринам 3d-металлов и тетрафенилпорфиринам, образована π - (в интервале 1–6 эВ), $(\pi + \sigma)$ - (5–10 эВ) и σ -состояниями

(6–16 эВ) порфириновых макроциклов и полустовными уровнями редкоземельных элементов (4f, 5p). В первом приближении она может быть представлена суперпозицией спектров структурных составляющих – бензола и пиррола, что согласуется с литературными данными.

Исследование методом спектроскопии рентгеновского поглощения

Область спектра вблизи края (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) рентгеновского поглощения Er в макроцикле показан на рис. 5а. Отчетливо наблюдается нерасщепленная “белая линия” при энергии 8362.8 эВ для Er(asac)TPP и 8363.5 для Er(asac)TPPBr₈, что указывает на целочисленное трехвалентное состояние эрбия в обоих соединениях [10]. Положение “белой линии”

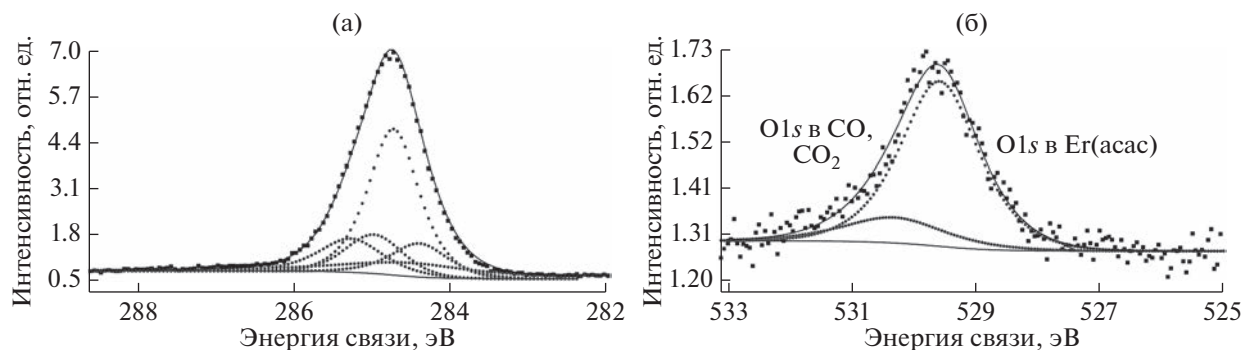


Рис. 3. Разложение РФЭ-спектров: а – Cl 1s в Er(acac)TPPBr₈; б – O 1s в Er(acac)TPPBr₈.

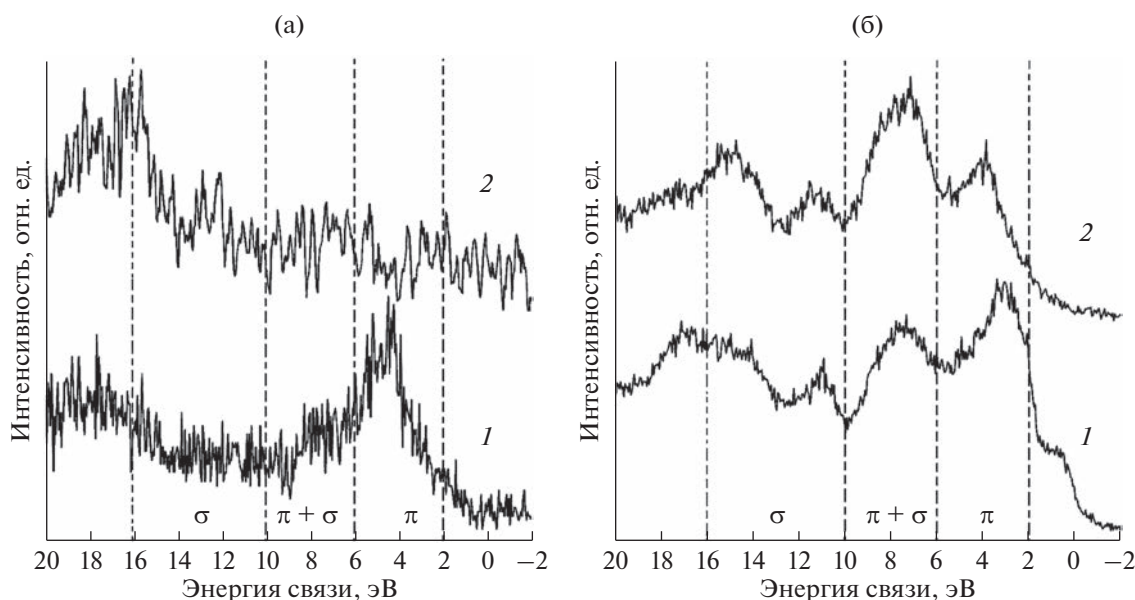


Рис. 4. Спектры валентной зоны порфиринов: а – TPPBr₈ (1) и TPP (2); б – Er(acac)TPPBr₈ (1) и Er(acac)TPP (2).

для Er(acac)TPP и Er(acac)TPPBr₈ смещается на 0.7 эВ в сторону больших значений энергии в случае комплекса, содержащего бром, что, возможно, указывает на различие процессов перестройки электронной структуры эрбиевых комплексов. Данное смещение белой линии может быть связано, согласно анализу EXAFS-спектров (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure), со смещением атома эрбия к атомам азота, т.е. на усиление связи эрбий–азот.

На основе параметров геометрической оптимизации далее проводили моделирование и сравнение модельных и экспериментальных EXAFS-спектров (рис. 5б, 5в). Подгонку спектров осуществляли в *R*-пространстве с помощью программы Artemis [11], результаты которой приведены в табл. 1.

Основное различие между бромированным и не бромированным порфирином заключается в искажении макроцикла из-за атома брома, присоединенного к углероду в мезо-положении (C_b). Изменение приводит к искажению порфиринового остова – переходу от планарного в случае Er(acac)TPP к седловидному (гиперболического параболоида) в случае Er(acac)TPPBr₈. Другими словами можно сказать, что происходит разделение позиций восьми центральных атомов углерода, связанных с азотом (C_a), и восьми крайних атомов углерода в порфириновом остова (C_b) на два неэквивалентных положения – по четыре атома для каждого типа атомов углерода. Стоит отметить, что при бромировании длина связи между атомами металла и азота уменьшается, а длина связи Er–O увеличивается, что, в свою

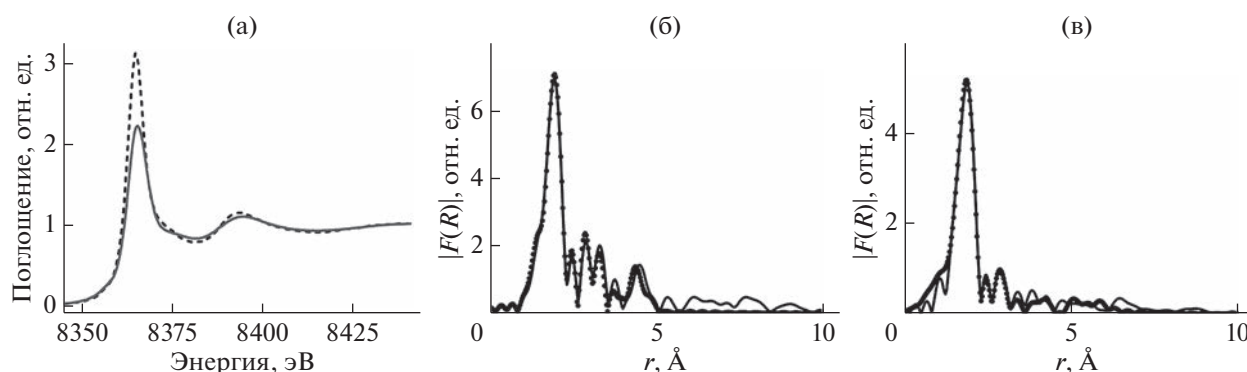


Рис. 5. XANES-спектры L_3 -края поглощения эрбия для Er(acac)TPP (пунктирная линия) и Er(acac)TPPB₈ (сплошная линия) (а), модули фурье-преобразования EXAFS-функций, измеренных выше ErL_3 -края поглощения, для Er(acac)TPP (б) и Er(acac)TPPB₈ (в). Экспериментальные данные показаны сплошной кривой, а расчетные — точками.

Таблица 1. Основные параметры локальной структуры (длины связи R , координационные числа N и факторы Дебая–Уоллера σ^2), полученные по экспериментальным данным

Химические связи	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPB ₈
	R, N, σ^2	R, N, σ^2
$M-N$	2.40, 4, 0.003	2.37, 4, 0.004
$M-O$	2.32, 4, 0.004	2.34, 4, 0.003
$M-C_a$	3.35, 8, 0.003	3.26, 4, 0.012
$M-C_a$		3.33, 4, 0.012
$M-C_m$	3.70, 4, 0.003	3.57, 4, 0.030
$M-C_b$	4.45, 8, 0.003	3.98, 4, 0.010
$M-C_b$		4.7, 4, 0.005

Примечание. M – металл.

очередь, должно увеличить стабильность порфиринового соединения.

ВЫВОДЫ

Показано изменение электронного состояния в порфиринах после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. В РФЭ-спектрах исследованных металлопорфиринов наблюдается один уширенный пик $N1s$ -состояний после металлизации, отражающий малую разность значений энергии связи пиррольного- и аза- N , а в спектре $N1s$ -состояния тетрафенилпорфирина наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно. Таким образом, введение атома редкоземельного элемента в центральную полость порфирина приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-групп и появле-

нию одного уширенного пика $N1s$ -состояния с энергией связи в диапазоне 398.1–398.3 эВ в РФЭ-спектрах.

Установлено целочисленное трехвалентное состояние эрбия в металлопорфиринах, на что указывает мультиплетное расщепление $4d$ -линии эрбия в РФЭ-спектрах. В XANES-спектрах Er в макроцикле отчетливо наблюдается нерасщепленная белая линия при энергии 8362.8 и 8363.5 эВ для Er(acac)TPP и Er(acac)TPPB₈. Анализ спектров валентной зоны металлопорфирина позволяет высказать предположение, что она образована π -, $(\pi + \sigma)$ - и σ -состояниями порфириновых макроциклов аналогично металлопорфиринам $3d$ -металлов, что согласуется с квантово-механическими расчетами.

Продemonстрировано изменение локальной атомной структуры макроцикла при присоединении атома брома в мезо-положения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методом РФЭС выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Экспериментальные данные спектроскопии рентгеновского поглощения получены на станции “Структурное материаловедение” НИЦ “Курчатовский институт”. Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosa A.G., Ricciardi E.J. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 19. P. 6609.
2. Ray P.C., Leszczynski J. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. № 4. P. 578.
3. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meyyappan M., Thompson M., Zhou C. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 28. P. 9646.
4. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Voge E. // Chem. Int. Ed. 2001. 40. № 2. P. 431.

5. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. // Chemical and Biochemical Technology Materials, Processing, and Reliability. Ch. 10. Apple Academic Press, 2014. P. 375.
6. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
7. Park K.T., Miller A., Klier K., Opila R.L., Rowe J.E. // Surf. Sci. 2003. V. 529. P. L285.
8. Blyth R.I.R., Thompson J., Arima V., Zou Y., Fink R., Umbach E., Gigli G., Cingolani R. // Metals. 2004. V. 142. P. 293.
9. Mozhchil R.N., Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D., Menushenkov A.P. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 517.
10. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P., Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D., Triguba A.L. // Phys. Procedia. 2015. V. 71. P. 318.
11. Ravel B., Newville M. // J. Synchr. Rad. 2005. V. 12. № 4. P. 537.

Features of the Electronic and Local Atomic Structures of Erbium Complexes of Tetraphenylporphyrin: Analysis of the Data Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy

R. N. Mozhchil^{1, 2, *}, A. M. Ionov^{1, **}, S. I. Bozhko¹, V. D. Rumyantseva³,
A. P. Menushenkov², A. L. Trigub⁴

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

³*Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 11957 Russia*

⁴*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

*e-mail: mr_mozhczil@mail.ru

**e-mail: ionov@issp.ac.ru

The features of the electronic and local atomic structure of erbium metalloporphyrins Er(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP and precursor tetraphenylporphyrins (TPP and TPPBr₈) have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. Using photoelectron spectroscopy, the structure parameters of the Er4*d*, N1*s*, C1*s*, O1*s*, Br3*d* core levels and the valence band have been determined. The nature of the change in the electronic structure of tetraphenylporphyrins upon the introduction of the central erbium atom has been established – a uniform redistribution of the electron density between the nitrogen atoms of the pyrrole and aza groups. From the analysis of the X-ray absorption spectra, the effect of bromine addition in the meso-position of the macrocycle on the parameters of the local atomic structure of the erbium porphyrin complex has been established, and the integer trivalent state of the metal (Er³⁺) in rare-earth metalloporphyrins has been confirmed.

Keyword: X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy, rare earth metalloporphyrins, tetraphenylporphyrin, erbium.