

УДК 547.973.733

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В СУБЛИМИРОВАННЫХ СЛОЯХ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТООЛОВА(II)

Т.С.КУРТИКЯН, Г.Г.МАРТИРОСЯН, В.Н.МАДАКЯН.

Армянский институт прикладной химии "АРИАК"

(Поступила в редакцию 25 декабря 1994г.)

Методом ИК спектроскопии посредством ориентационных и поляризационных измерений показано, что в полученных вакуумной сублимацией слоях мезо-тетрафенилпорфиринатоолова(II) (SnТФП) может иметь место зависящая от температуры подложки преимущественная ориентация молекул.

Физические и физико-химические свойства сублимированных слоев органических полупроводниковых материалов в значительной мере зависят от условий их получения [1,2]. Для молекул с плоским строением скелета, подобным фталоцианинам и порфинам, дополнительные эффекты могут иметь место в связи с возможностью их ориентации относительно плоскости подложки [3,4].

Недавно нами было обнаружено [5] замечательное свойство сублимированных слоев СоТФП обратимо присоединять молекулярный кислород, сильно зависящее от условий их получения. В той же работе было показано, что в определенных условиях можно получать слои СоТФП с преимущественной ориентацией молекул параллельно плоскости подложки. В отличие от СоТФП, в молекуле исследованного в настоящей работе SnТФП ион металла выведен из плоскости макроцикла на заметное расстояние ($\sim 1 \text{ \AA}$) [6], и представлялось интересным изучить возможность ориентации в данном случае. Методика получения сублимированных слоев SnТФП воспроизводит описанную в [7]. Напыление SnТФП проводилось на подложку из свежеполированного кристалла KBr со скоростью

$\sim 400 \text{ \AA}$ /мин в течение полутора-двух часов. ИК спектры в области $3600\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ измерялись на спектрофотометре "Specord M-80" со встроенным поляризатором. При измерениях в области $850\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ спектральная ширина щели не превышала 4 см^{-1} .

Проведенный в настоящей работе комплекс измерений основан на следующих теоретических предпосылках [8]. При нормальном расположении сублимированного слоя к лучу спектрофотометра и совершенной плоскостной ориентации молекул относительно плоскости подложки их неплоские колебания проявиться не могут, поскольку проекция электрического вектора возбуждающего излучения на дипольные моменты этих колебаний равна нулю. При наклонном положении подложки к лучу взаимодействие неплоских колебаний с излучением становится возможным, что приводит к их активации в ИК спектрах. Интенсивность же плоских колебаний при этом практически не меняется, поскольку рост толщины слоя компенсируется уменьшением проекции электрического вектора падающего излучения на плоскость молекулы в той же мере — пропорционально косинусу угла α . Следует добавить, что при наклонном положении подложки с сублимированным слоем взаимодействие неполяризованного ИК излучения с неплоскими колебаниями молекулы осуществляется не в равной степени для различных направлений электрического вектора падающего луча. Для компоненты $E_{\perp}$, направленной перпендикулярно плоскости падения волны, такое взаимодействие все еще остается невозможным, тогда как для $E_{\parallel}$ с расположением электрического вектора в плоскости падения оно достигает максимального значения. Отсюда становится очевидной высокая информативность использования поляризованного излучения при решении вопросов, связанных с ориентацией плоских молекул в сублимированных слоях.

Приведенные на рис. 1а спектры сублимата SnТФП на подложку комнатной температуры показывают, что с ростом угла α наблюдается рост интенсивностей полос при 802 и 718 см^{-1} , тогда как интенсивности других полос в этой области спектра практически не меняются. При использовании поляризованного излучения интенсивности отмеченных

полос проявляют заметную зависимость и от угла φ между плоскостями поляризации и падения луча (рис.1б). Поскольку именно в исследованной спектральной области следовало ожидать появления нескольких деформационных колебаний порфиринового ядра, полученные данные могут свидетельствовать в пользу преимущественной ориентации молекул SnТФП относительно подложки. Таким образом, и в случае металлокомплексов ТФП могут иметь место ориентационные эффекты, несмотря на то, что плоскости фенильных колец, а в случае SnТФП и ион металла, выведены из плоскости макроцикла и должны препятствовать реализации плоскостной структуры. По-видимому, именно с этим связан факт лишь преимущественной ориентации SnТФП и ранее исследованного СоТФП (5), выражаемый не нулевой интенсивностью полосы в области 800 см^{-1} при $\alpha=0^\circ$, в отличие от некоторых модификаций фталоцианинов с совершенной плоскостной ориентацией молекул в слоях [9].

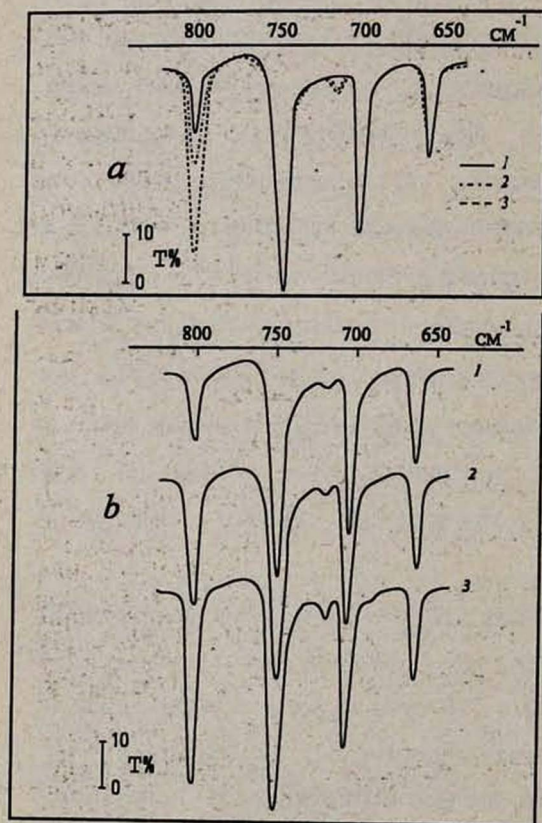


Рис 1.

ИК спектры пропускания слоев SnТФП при $T=293\text{K}$; а) в зависимости от угла α . $\alpha=0^\circ$ (1), $\alpha=20^\circ$ (2), $\alpha=45^\circ$ (3), б) в зависимости от угла φ при $\alpha=45^\circ$: $\varphi=90^\circ$ (1), $\varphi=45^\circ$ (2), $\varphi=0^\circ$ (3). α – угол между направлением луча и нормалью к подложке; φ – угол между плоскостями поляризации и падения луча.

Качественное сравнение ИК спектров SnТФП и СоТФП [5] показывает, что для ориентационно чувствительных полос в первом случае величины $\Delta T/\alpha$ (изменение интенсивностей полос неплоских деформационных колебаний при повороте подложки на единичный угол) больше, т.е. степень ориентированности выше для SnТФП. Об этом говорит также тот факт, что полоса в области 715 см^{-1} в сублимированных слоях SnТФП при $\alpha=0^\circ$ обладает практически нулевой интенсивностью, тогда как в сублиматах СоТФП в аналогичных условиях она проявляется с заметной интенсивностью. Учитывая факт выхода из плоскости иона металла в случае SnТФП, большая степень ориентированности в этом случае кажется удивительной. Одной из возможных причин этого может явиться повышенная предрасположенность СоТФП к координации различных лигандов, в том числе O_2 , в аксиальных положениях. Наличие таких структур даже в очень малых концентрациях может привести к дефектам упаковки и уменьшению степени ориентированности молекул в слое.

Отмеченная выше зависимость интенсивностей полос при 802 см^{-1} и 718 см^{-1} от углов α и φ имеет место у образцов, осажденных на подложку с температурой, близкой к комнатной. Спектры слоев SnТФП, осажденные на подложку высокой ($T=383\text{K}$) и низкой ($T=80\text{K}$) температур, показали в первом случае очень слабую, а во втором – отсутствие вообще зависимости от углов α и φ . Отсутствие ориентации молекул при сублимации на низкотемпературную поверхность можно связать с очень быстрым “замораживанием” поступательных степеней свободы молекул, вступивших в контакт с подложкой. При высоких же температурах кинетической энергии молекул порфирина оказывается, по-видимому, достаточно для преодоления ориентирующего влияния подложки и образования собственной кристаллической структуры. Картина здесь такая же, какая реализуется у некоторых фталоцианинов, в процессе сублимации которых обнаружен узкий интервал температур подложки, ведущий к ориентации молекул в слое [10].

Наряду с расчетами нормальных колебаний и использованием изотопозамещенных соединений весьма информативным средством для интерпретации колебательных спектров могут явиться измерения ИК-

дихроизма ориентированных образцов [8]. Для плоских молекул, ориентированных параллельно подложке, такие измерения могут в значительной мере помочь отнесению неплоских колебаний. В интерпретации последних для металлокомплексов ТФП, спектры которых в области колебаний лиганда практически не зависят от природы металла, в литературе имелись разногласия, в частности, по отнесению неплоских деформационных колебаний $\rho(\text{CH})$ СН-связей пиррольных колец. Ранее [11] к $\rho(\text{CH})$ была отнесена интенсивная полоса в области 800 см^{-1} . Однако данные по дейтерированным производным поставили такую интерпретацию под сомнение, и к $\rho(\text{CH})$ вначале была отнесена полоса в области 700 см^{-1} [12], а затем – в области 715 см^{-1} [13]. Полученные в настоящей работе данные по зависимости интенсивности полосы при 718 см^{-1} от углов α и φ подтверждают правильность последнего отнесения.

Полоса в области 800 см^{-1} также проявляет ориентационную зависимость. В работе [13] ее относят к деформационным колебаниям пиррольных колец с участием плоских деформационных колебаний пиррольных СН-связей. Полученные нами данные не совпадают с такой интерпретацией. На наш взгляд, разумнее отнести ее к неплоским скелетным колебаниям порфиринового ряда с участием выходов из плоскости СН-связей пиррольных колец. Такая интерпретация согласуется с отмеченной выше ориентационной зависимостью и относительно слабым сдвигом, наблюдаемым при дейтерировании пиррольных колец [13]. К тому же при такой интерпретации в спектрах металлокомплексов ТФП обнаруживается аналог интенсивной полосы спектров металлокомплексов порфинов в области 840 см^{-1} , которую авторы детального исследования [14] относят к преимущественно неплоским скелетным колебаниям порфинового ядра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Гутман, Л. Лайонс. Органические полупроводники. М., 1970.
2. М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина. Катализ и электрокатализ металлопорфинами. М., 1982.
3. Г. М. Мешкова, А. Т. Вартанян, А. Н. Сидоров. Опт. и спектр., 43, 262 (1977).
4. К. З. Огородник. Опт. и спектр., 37, 600 (1974).

5. Լ.Ս. Կուրտիկյան, Գ.Գ. Մարտիրոսյան, Ա.Վ. Գասպարյան, Դ.Ա. Զամկոչյան. *Ջ. լիզլ. սպեկտր.*, 59, 452 (1993).
6. J.M. Barbe, C. Ratti, P. Richard, et al. *Inorg. Chem.*, 29, 4126 (1990).
7. Լ.Ս. Կուրտիկյան, Ա.Վ. Գասպարյան, Գ.Գ. Մարտիրոսյան, Դ.Ա. Զամկոչյան. *Ջ. լիզլ. սպեկտր.*, 52, 106 (1990).
8. Ք. Զբինդեն. *Ինֆրակարմա սպեկտրոսկոպիա բարձրապոլիմերոն. Մ.*, 1966.
9. Կ. Զ. Օգորոդնիկ. *Օպտ. և սպեկտր.*, 39, 396 (1975).
10. K.F. Schoch, T.A. Temofonte, et al. *Synthetic Metals.*, 29, F89 (1989).
11. J.O. Alben, S.S. Choi, et al. *Infrared spectroscopy of porphyrins*. N.Y., 206, 278 (1973).
12. M. Kozuka and K. Nakamoto. *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 2162 (1981).
13. H. Oshio, T. Ama, T. Watanabe, et al. *Spectrochim. Acta.*, 40A, 863 (1984).
14. Լ.Լ. Գլադկով, Ա.Դ. Գրադյուշկո, Կ.Ն. Տոլովյև և Դր. *Օպտ. և սպեկտր.*, 44, 689 (1978).

IR STUDY OF ORIENTATION EFFECTS IN THE SUBLIMED LAYERS OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINATOTIN (II)

T.S.KURTIKYAN, G.G.MARTIROSYAN, and V.N.MADAKYAN

It is shown by IR spectroscopy that the intensity of some IR bands of SnTPP sublimated on the room temperature substrate exhibits the remarkable dependence both on substrate tilting angle and on the direction of a polarization plane. These results indicate that there is preferential orientation of the SnTPP molecules. Some refinements of SnTPP's out-of-plane deformational modes are made.

ՄԵԶՈ-ԹԵԹՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈՒՆԱԳԻ (II) ՍՈՒԲԼԻՄԱԾ ՇԵՐՏԵՐՈՒՄ ՕՐԻԵՆՏԱՑԻՈՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՄՊԵԿՏՐԱԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Տ.Ս.ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ, Գ.Գ.ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ն.ՄԱԴԱԿՅԱՆ

ԻՎ սպեկտրալ եղանակով ցույց է տրված, որ սենյակային ջերմաստիճան ունեցող հարթակի վրա՝ սուրլիմացիայի միջոցով նստեցված մեզո-թեթրաֆենիլ պորֆիրինատուանագի(II) (ՏոԹՖՊ) շերտերում գոյություն ունի մոլեկուլների դասավորության գերադասելի ուղղություն: ՏոԹՖՊ-ի ոչ հարթ տատանումների վերագրման հետ կապված կատարվել են որոշակի ճշտումներ: