

ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ В АНИОНАХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ $[M^{IV}OPc]^{n-}$ ($M = Ti, V$)

А. В. Кузьмин*, С. С. Хасанов, К. П. Мелетов, Р. П. Шибалева

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 ноября 2018 г.,
после переработки 1 февраля 2019 г.
Принята к публикации 1 февраля 2019 г.

На основе данных рентгеноструктурного анализа проведен сравнительный анализ молекулярной геометрии восьми анионов фталоцианинов $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$, $[V^{IV}OPc]^{n-}$ ($n = 1, 2$) и нейтральных фталоцианинов $[Ti^{IV}OPc]$ и $[V^{IV}OPc]$ с целью изучения ян-теллеровских деформаций их молекулярной структуры. Экспериментально показано, что заселение дополнительными электронами двукратно вырожденной нижней свободной молекулярной орбитали уровня молекулы $[M^{IV}OPc]$ приводит к понижению тетрагональной симметрии остова с C_{4v} до C_{2v} с существенным изменением распределения длин связей в молекуле. В большей степени эффект проявляется в иминных связях фрагмента $C-N_{im}-C$, где наблюдается систематическое разделение связей на группы коротких и длинных. Степень деформации пропорциональна заряду макроцикла металлофталоцианина — органической части молекулы, $C_{32}H_{16}N_8$. Ян-теллеровские искажения макроцикла заметно влияют на положение характерных для $[M^{IV}OPc]$ частот в спектрах комбинационного рассеяния света монокристаллов анионных фталоцианиновых комплексов в области $1100 \div 1700 \text{ см}^{-1}$. Экспериментально полученные закономерности достаточно хорошо согласуются с результатами DFT-расчетов.

DOI: 10.1134/S0044451019060087

1. ВВЕДЕНИЕ

Теорема, сформулированная и доказанная Г. Яном и Э. Теллером, утверждает, что высокосимметричная система атомов или ионов с вырожденным основным состоянием электронов неустойчива относительно деформаций, понижающих ее симметрию. Подобное электронное вырождение характерно для многих типов молекулярных систем в радикальных, активированных или возбужденных формах, но наиболее часто встречается у высокосимметричных ионов — так называемых ян-теллеровских (ЯТ) ионов.

Наличие в материале ЯТ-ионов может сильно повлиять на его физико-химические свойства или быть причиной различных фазовых превращений. Яркие и наиболее изученные примеры таких материалов можно найти в классе неорганических магнитных соединений с переходными металлами:

перовскитоподобные (квазиодномерный антиферромагнетик $KCuF_3$), шпинели (Mn_2O_3 с яфет-кителевской спиновой конфигурацией), гранаты ($Ca_3Mn_2Ge_3O_{12}$ со сложной магнитной структурой), манганиты с общей формулой $A_{1-x}B_xMnO_3$ (A — редкоземельный элемент, B — щелочной металл), обладающие колоссальным магнитосопротивлением, и др. [1–5]. В таких материалах ЯТ-ионы, как правило, склонны к коллективным взаимодействиям, т. е. имеет место кооперативный ЯТ-эффект. В целом можно отметить, что кооперативные ЯТ-эффекты характерны, как правило, для концентрированных ЯТ-систем, где активные ЯТ-центры образуют связную сетку.

Иной интерес представляет класс квазиизолированных ЯТ-систем, т. е. тех случаев, когда отдельные ЯТ-анионы достаточно далеко удалены друг от друга и разделены другими молекулами. Для большинства изолированных ЯТ-анионов искажения носят динамический характер. При динамическом ЯТ-эффекте система находится в состоянии «псевдовращения», т. е. хаотично туннелирует среди близких по энергии ЯТ-состояний. Псевдовращения

* E-mail: kuzminav@issp.ac.ru

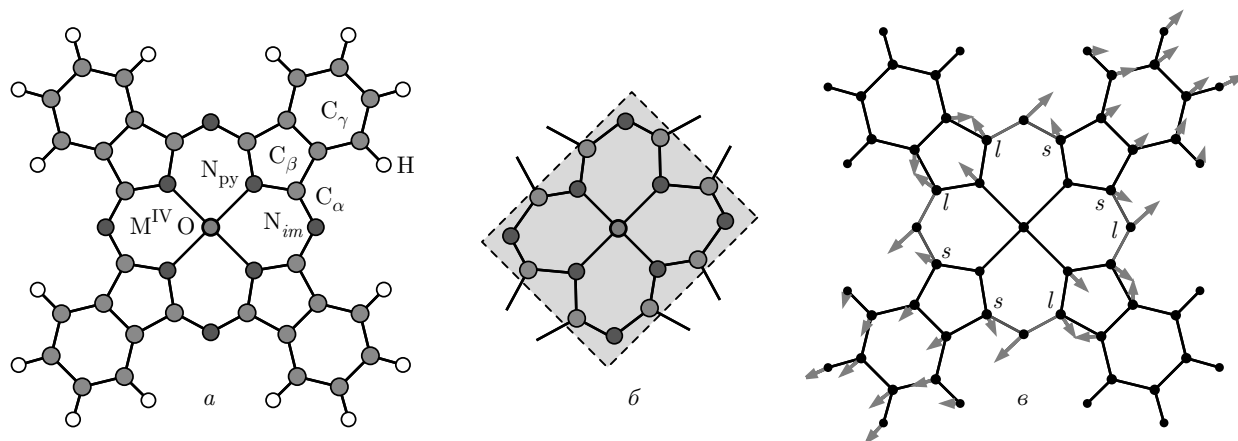


Рис. 1. Молекулярная структура металлофталоцианина [M^{IV}OPc] (а), прямоугольные ЯТ-деформации в макроцикле [M^{IV}OPc] (б), диаграмма ЯТ-смещений атомов в анионах [V^{IV}OPc]ⁿ⁻ (в). Для наглядности длины векторов смещения увеличены в 20 раз

аниона замораживаются при понижении температуры либо, когда анион помещают в слабое низкосимметричное кристаллическое поле. По этой причине стабилизацию псевдосращений можно ожидать у ЯТ-анионов, входящих в состав монокристаллов металлоорганических комплексов. В этом случае слабое межмолекулярное ван-дер-ваальсово взаимодействие между компонентами комплекса в сочетании с низкосимметричным окружением ЯТ-аниона приводит к реализации одной из возможных ЯТ-конфигураций аниона, что позволяет изучать характер его искажений дифракционными методами.

В простейшем рассмотрении полную энергию деформированного изолированного ЯТ-иона E_{LS} (LS — низкая симметрия) можно разложить в ряд по малым деформациям R_{dist} :

$$E_{LS} = E_{HS} - fR_{dist} + kR_{dist}^2/2 = E_{HS} - E_{split} + E_{elast},$$

где E_{HS} — энергия недеформированной высокосимметричной HS-конфигурации; f, k — соответственно линейная и силовая вибранные константы. Устойчивость низкосимметричной LS-конфигурации обусловлена взаимной компенсацией проигрыша в упругой энергии деформации E_{elast} выигрышем от снятия вырождения электронных уровней E_{split} . Из данного вида квадратичного разложения следует, что минимальное значение потенциала достигается при деформациях $R_{dist} = f/k$.

Таким образом, величина искажений устойчивой LS-конфигурации R_{dist} является важной характеристикой конкретной ЯТ-системы. Она полностью определяется константами, параметризующими ее параболический потенциал $E_{LS}(R_{dist})$, и задает глубину его минимума E_{JT} . С фундаментальной точ-

ки зрения, особое значение имеет задача экспериментального измерения R_{dist} , так как она может быть достаточно точно решена напрямую методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА).

В данной работе рассмотрены ЯТ-искажения в анионах [M^{IV}OPc]ⁿ⁻ в составе монокристаллов металлоорганических фталоцианиновых комплексов. Фталоцианин (Pc) представляет собой плоскую, π-сопряженную макромолекулу-гетероцикл, состоящую из восьми атомов азота и 32 атомов углерода, в центр которой может координироваться лиганд M^{IV}O, где M — атом четырехвалентного металла (рис. 1а). Высокие термическая и химическая стабильности Pc обеспечили их широкое применение в различных областях науки, техники и медицины: нелинейной оптике, фотовольтаике, а также для изготовления жидких кристаллов, красителей, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [6–9]. В последнее время активно исследуются материалы на основе восстановленных форм фталоцианинов, которые могут обладать в перспективе магнитными свойствами и металлической проводимостью [10, 11].

Через центр молекулы нейтрального [M^{IV}OPc] проходит ось четвертого порядка, что обуславливает двукратное вырождение низшей свободной (незаселенной) молекулярной орбитали молекулы (НСМО). При восстановлении [M^{IV}OPc] вырожденные уровни заселяются дополнительными электронами и включаются ЯТ-взаимодействия первого рода: макроцикл Pc деформируется, вырождение снимается и образуется ЯТ-анион [M^{IV}OPc]ⁿ⁻.

Таблица 1. Исследуемые комплексы с $[M^{IV}OPc]^{n-}$

№	n	Состав комплекса	Работы	CCDC
M = Ti				
I	0	$[Ti^{IV}OPc]-(C_6H_{13})_4$	[27]	904966
II	1	$[Ti^{IV}OPc]^{*-} \cdot TEA^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	[15]	1013630
III	1	$[Ti^{IV}OPc]^{*-} \cdot MDABCO^+ \cdot TPC$	[16]	1581410
IV	1	$[Ti^{IV}OPc]^{*-} \cdot TBA^+$	[15]	1013629
V	2	$[Ti^{IV}OPc]^{2-} \cdot (TBA^+)_2$	[17]	1588565
M = V				
VI	0	$[V^{IV}OPc]-(C_6H_{13})_4$	[27]	904965
VII	1	$[V^{IV}OPc]^{*-} \cdot TBA^+$	[15]	1013632
VIII	1	$[V^{IV}OPc]^{*-} \cdot cryptand[2, 2, 2]Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	[18]	1528926
IX	1	$[V^{IV}OPc]^{*-} \cdot (MDABCO^+)_2 \cdot I^-$	[16]	1581417
X	2	$[Ti^{IV}OPc]^{2-} \cdot (Bu_3MeP^+)_2$	[17]	1588570

Примечание: $[M^{IV}OPc]$, $[M^{IV}OPc]^{*-}$, $[M^{IV}OPc]^{2-}$ — нейтральные металлофталоцианины, моно- и дианионы металлофталоцианинов; CCDC — номер структуры, депонированной в кембриджской базе данных; TEA^+ — тетраэтиламмоний; $MDABCO^+$ — катион N-диазабициклооктана; TPC — триптицен; TBA^+ — тетрабутиламмоний; $cryptand[2, 2, 2]Na^+$ — катион криптанда [2, 2, 2] натрия; Bu_3MeP^+ — трибутилметилфосфоний.

С целью экспериментального обнаружения и оценки параметров стабильных ЯТ-деформаций была проведена серия рентгеноструктурных исследований монокристаллов фталоцианиновых анионных комплексов с разным компонентным составом при низкой температуре и детально изучена структура каждого аниона $[M^{IV}OPc]^{n-}$, проанализированы их спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Полученные структурные данные стали основой для DFT-расчетов, результаты которых были сопоставлены с экспериментальными данными.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Образцы и структурные исследования

Список изученных в работе анионных комплексов и нейтральных соединений металлофталоцианинов приведен в табл. 1. Использовались структурные данные для нейтральных $[Ti^{IV}OPc]$ и $[V^{IV}OPc]$ — образцы I [12] и VI [13], взятые из кембриджской базы CCDC [14], и полученные нами данные рентгеноструктурного анализа высококачественных монокристаллов анионных комплексов металлофталоцианинов. Монокристаллы анионных комплексов II, III, IV, V, VII, VIII, IX, X были

синтезированы методом медленной диффузии из гексана в раствор в ИПХФ РАН. Рентгеноструктурный анализ оригинальных комплексов выполнен с использованием лабораторного дифрактометра Oxford Diffraction Gemini R, оснащенного криогенной приставкой продувочного типа Criojet Systems и двухкоординатным CCD-детектором. Дифракционные эксперименты проводились в инертной атмосфере при азотной температуре во избежание окисления монокристаллов и их разрушения из-за десорбции молекул растворителя. Подробное описание этапов синтеза и кристаллической структуры анионных комплексов можно найти в работах [15–18].

2.2. Теоретические расчеты

Известно, что устойчивые ЯТ-деформации плоских порфирино- и фталоцианиноподобных молекул как систем атомов с квадратной координацией обусловлены «прямоугольными» искажениями центральной части макроцикла (см. рис. 1б) [2, 19, 20]. Чтобы узнать, как именно прямоугольные искажения меняют структуру связей в $[M^{IV}OPc]^{n-}$, была проведена DFT-оптимизация геометрии изолированных анионов $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ и $[V^{IV}OPc]^{n-}$. Рас-

четы выполнялись в программе Firefly 8.2.0 [21] с использованием неограниченного гибридного функционала UB3LYP в смешанном базисе: для атомов С, Н, О, N был использован базисный набор *srVTZ* [22], а для атомов Ti и V — базис LANL2DZ [23]. В целях уменьшения времени счета на симметрию нейтральных молекул $[M^{IV}OPc]$ и анионов $[M^{IV}OPc]^{*-}$, $[M^{IV}OPc]^{2-}$ накладывались соответственно C_{4v} -, C_{2v} -ограничения. Все приведенные в работе расчетные спектры КРС были смоделированы на основе оптимизированной геометрии фталоцианинов в рамках той же теоретической модели.

2.3. Спектроскопия КРС

Симметрия нейтрального метаталлофталоцианина $[M^{IV}OPc]$ соответствует точечной группе C_{4v} . Полное число нормальных колебаний в молекуле равно $58 \times 3 - 6 = 168$ и раскладывается в сумму неприводимых представлений следующим образом:

$$\Gamma_{vibr} = 23A_1 + 19A_2 + 21B_1 + 21B_2 + 42E.$$

Граничная НСМО-орбиталь нейтрального $[M^{IV}OPc]$ двукратно вырождена и принадлежит неприводимому представлению E . Симметричная компонента прямого произведения электронных состояний e равна $(e \times e)^+ = A_1 + B_1 + B_2$ и указывает симметрию активных нормальных ЯТ-мод. Согласно теоретическим расчетам [24,25] энергетически устойчивым ЯТ-деформациям аниона Pc отвечают искажения $A_1 + B_1$, при которых макроцикл фталоцианина деформируется по прямоугольному типу. Колебания симметрии B_1 активны в КРС, поэтому стабилизация прямоугольных ЯТ-деформаций должна проявляться как смещение полос B_1 в спектрах КРС-анионов.

В экспериментах по КРС детально исследовалась область спектра 1100 см^{-1} – 1700 см^{-1} для поликристаллических порошков $[Ti^{IV}OPc]$ (I) и $[V^{IV}OPc]$ (VI), а также монокристаллов моноанионных комплексов $[Ti^{IV}OPc]^{*-} \cdot TBA^+$ (IV) и $[V^{IV}OPc]^{*-} \cdot (MDABCO^+)_2 \cdot I^-$ (IX). Спектры КРС были получены на спектрографе Acton SpectraPro-2500i, оснащенный CCD-детектором Pixis2K и оптическим микроскопом Olympus. Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Все исследуемые кристаллы комплексов были запаяны в тонкостенные стеклянные ампулы в вакууме во избежание их разложения на воздухе. В случае нейтральных металлофталоцианинов использовался коммерчески доступный мелкодисперсный

поликристаллический порошок, предоставленный Acros Organics. Спектры анионных комплексов были получены на монокристаллах с характерным размером от 100 до 200 мкм. Для возбуждения КРС использовался твердотельный лазер с длиной волны излучения 532 нм и мощностью не более 1 мВт. Лазерный пучок фокусировался на одну из граней кристалла, визуально не содержащую дефектов. При использовании объективов Olympus 10× и Olympus 50× диаметр пятна фокусировки составлял соответственно около 2 мкм и 1.1 мкм.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1в показана векторная диаграмма малых ЯТ-смещений атомов, построенная по результатам DFT-оптимизации геометрии анионов $[M^{IV}OPc]^{n-}$, где $n = 0, 1, 2$ (масштаб 20 : 1). На диаграмме отчетливо видно, что периферийные и центральные части аниона $[M^{IV}OPc]^{n-}$ по-разному реагируют на восстановление Pc (заселение дополнительными электронами уровня НСМО). Внешние бензолные кольца либо остаются на месте, либо смещаются как единое целое, в то время как искажения внутренней части Pc подобны тем, что были предсказаны в расчетах для порфиринов [26]. Простой ЯТ-эффект в большей степени проявляется на связях C_α с иминными атомами азота N_{im} . Изменения их длин соответствуют одноосному «растяжению» Pc по прямоугольному типу. Такие связи можно условно разделить на группу коротких (s) и длинных (l), а величину $R_{dist} = l - s$ рассматривать как степень искажения Pc .

Предсказанное DFT-расчетом диспропорционирование l/s было обнаружено в макроциклах всех исследуемых анионов фталоцианинов. На рис. 2 представлены результаты анализа связей в молекулярном фрагменте $C_\alpha-N_{im}-C_\alpha$, основанного на структурных данных монокристаллов оригинальных анионных комплексов и литературных данных для нейтральных металлофталоцианинов. Результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа [27] показывают, что нейтральные молекулы $[Ti^{IV}OPc]$ и $[V^{IV}OPc]$ практически не испытывают искажений и их иминные связи близки по длине с небольшим отклонением от средних значений соответственно 1.330 \AA и 1.328 \AA . В группах ЯТ-моноанионов фталоцианина титанила (II–IV) и ванадила (VII–IX) отчетливо проявляются прямоугольные искажения. Согласно нашим структурным данным, связи фрагмента $C_\alpha-N_{im}-C_\alpha$ в реальных моноани-

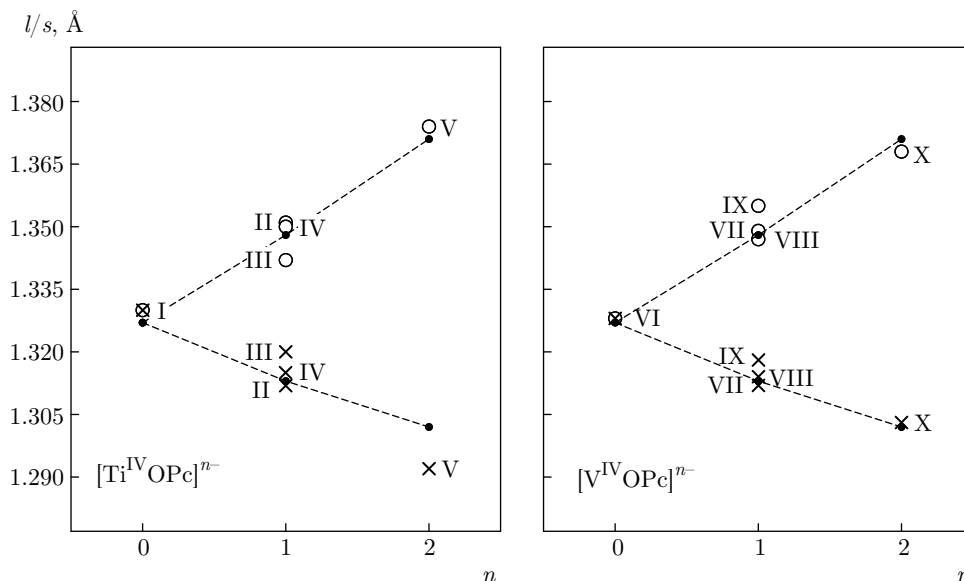


Рис. 2. Искажения в ЯТ-анионах $[\text{M}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$: l (○) и s (×) — длинные и короткие связи в иминных группах $\text{C}_\alpha\text{-N}_{im}\text{-C}_\alpha$, DFT (●) — результаты теоретических расчетов. Римскими цифрами обозначены номера комплексов в соответствии с табл. 1

онах диспропорционируют на $0.022 \text{ \AA} - 0.039 \text{ \AA}$ (величина R_{dist}), при этом средние значения длин l и s хорошо согласуются с рассчитанными по методу DFT. В дианионах V и X искажения макроциклов возрастают по величине, а выделенное направление прямоугольного растяжения сохраняется. На рис. 2 отчетливо видно, что увеличение заряда n приводит к удвоению величин деформаций R_{dist} , средние значения которых возрастают от 0.032 \AA и 0.036 \AA в группе моноанионов до 0.083 \AA и 0.065 \AA в группе дианионов соответственно для $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]$ и $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OPc}]$.

Спектры КРС комплексов металлофталоцианина с различными моноанионами $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}$ демонстрируют весьма схожие частоты и интенсивности фоновых мод, поэтому мы ограничимся подробным рассмотрением аниона $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные спектры КРС для монокристаллов комплексов VI и IX в интервале частот $1100 - 1800 \text{ см}^{-1}$. Полная расшифровка спектров КРС металлофталоцианина затруднена из-за большого числа спектральных линий и частичного перекрытия пиков. Дополнительные сложности вызывает резонансное усиление высокочастотных мод при использовании видимого лазерного возбуждения из-за сильного оптического поглощения металлофталоцианина в видимой области спектра. Тем не менее для большинства плоских металлофталоцианинов с симметрией D_{4h} область фоновых частот $1100 - 1800 \text{ см}^{-1}$ хорошо изучена как тео-

ретически, так и экспериментально [28–30]. Одной из однозначно интерпретируемых фоновых частот указанного диапазона является мода, ответственная за валентные колебания связей во фрагменте $\text{C}_\alpha\text{-N}_{im}\text{-C}_\alpha$ макроцикла. На спектрах КРС эта мода проявляется как интенсивный и, как правило, одиночный пик в узком диапазоне $1400 - 1550 \text{ см}^{-1}$. Точное положение максимума сильно зависит от внутреннего строения металлофталоцианина, в частности, известно, что увеличение атомного радиуса металла M может приводить к сдвигам пика в сторону высоких энергий [28].

На вставке к рис. 3 изображены рассчитанные векторные диаграммы колебаний B_1 мод ν'_{ls} и ν''_{ls} . В расчетных спектрах они соответствуют двум интенсивным одиночным пикам и отчетливо видны на экспериментальных спектрах для моноанионов и нейтральных фталоцианинов ванадила. Положение ν'_{ls} и ν''_{ls} должно быть весьма чувствительно к простому ЯТ-эффекту, так как в случае обеих частот наибольший вклад в колебания вносят смещения атомов во внешнем иминном кольце. Мода ν''_{ls} соответствует валентным колебаниям в мостиковых связях фрагмента $\text{C}_\alpha\text{-N}_{im}\text{-C}_\alpha$ в направлении l/s -диспропорционирования, а мода ν'_{ls} — маятниковым.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения частот ν'_{ls} и ν''_{ls} для $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$, их расчетные значения для оптимизированных анионов

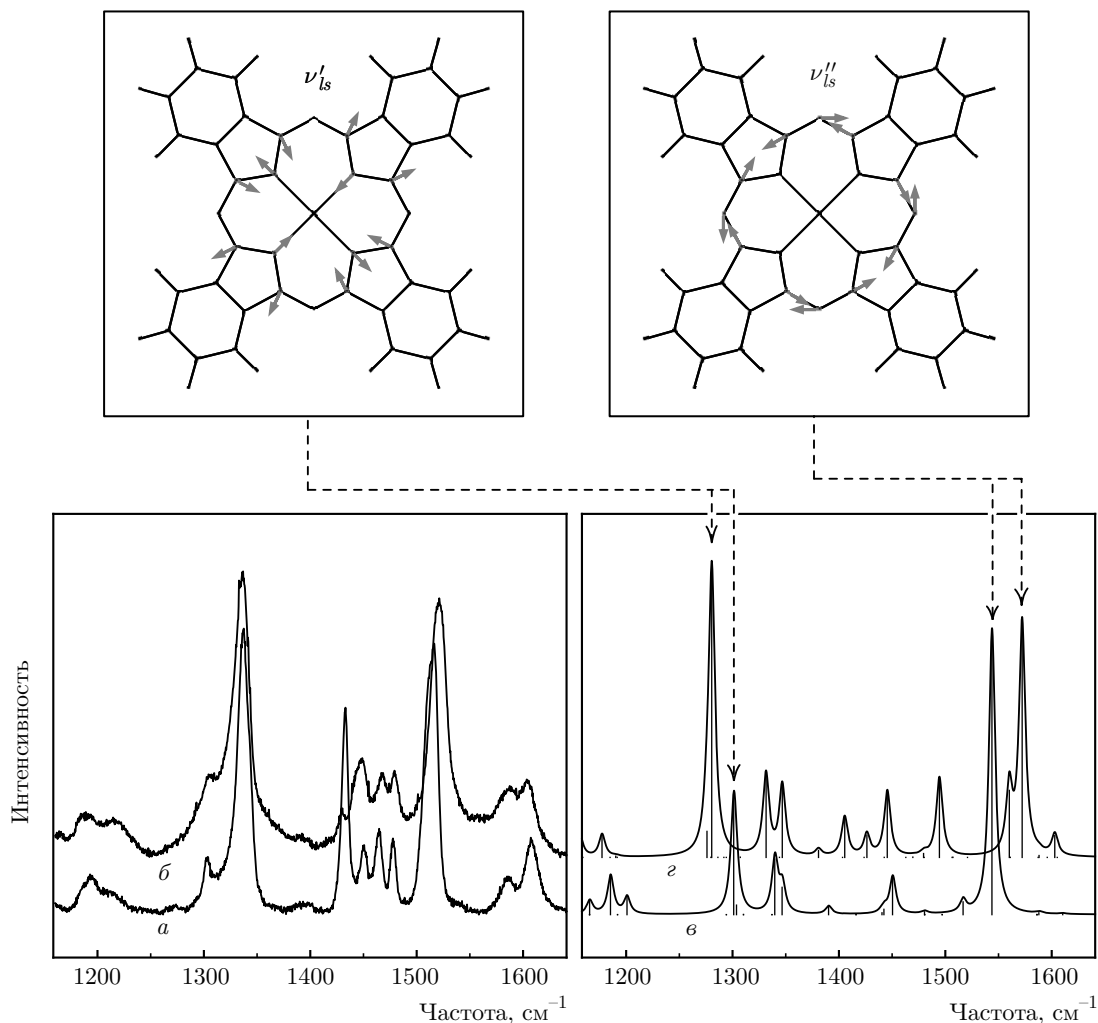


Рис. 3. Векторные диаграммы колебательных валентных мод ν_1 и ν_2 в мостиковых связях фрагмента $C_\alpha-N_{im}-C_\alpha$. Экспериментальные и расчетные спектры КРС для нейтрального фталоцианина ванадила и анионных комплексов с фталоцианином ванадила: *a* — поликристаллический порошок $[V^{IV}OPc]$, *б* — монокристаллы $[V^{IV}OPc]^{*-} \cdot (MDABCO^+)_2 \cdot I^-$, *в* — DFT-расчет изолированного нейтрального фталоцианина $[V^{IV}OPc]$, *з* — DFT-расчет изолированного моноаниона $[V^{IV}OPc]^{*-}$

$[V^{IV}OPc]^{n-}$, а также экспериментальные значения для фталоцианинов $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$, изоструктурных фталоцианинов ванадила. Расчеты ВЗЛур предсказывают значительные разнонаправленные сдвиги в частотах ν'_{ls} ($\Delta\nu = -20.6 \text{ см}^{-1}$) и ν''_{ls} ($\Delta\nu = +28.4 \text{ см}^{-1}$) при восстановлении $[V^{IV}OPc] \rightarrow [V^{IV}OPc]^{*-}$. Относительные смещения частот этих мод в экспериментальных спектрах КРС $[V^{IV}OPc]^{*-}$ происходят в тех же направлениях, но заметно меньше по величине. Согласно экспериментальным данным, смещение ν'_1 полосы мало и составляет -1.5 см^{-1} , в то время как полоса ν''_{ls} сдвигается на $+6.3 \text{ см}^{-1}$ при восстановлении

$[V^{IV}OPc]$. Расчетное положение максимума ν''_{ls} смещается от 1543.85 см^{-1} до 1572.20 см^{-1} ($\Delta\nu$ равно 28.4 см^{-1}), что заметно больше экспериментально наблюдаемого сдвига. Аналогичные изменения наблюдаются и в экспериментальных спектрах КРС фталоцианинов титанила. При переходе $[Ti^{IV}OPc] \rightarrow [Ti^{IV}OPc]^{*-}$ оба максимума ν'_{ls} и ν''_{ls} смещаются в область больших частот, однако сдвиг центра интенсивного пика ν'_{ls} ($\Delta\nu = 7.7 \text{ см}^{-1}$) значительно превышает смещение пика ν''_{ls} ($\Delta\nu = 0.5 \text{ см}^{-1}$). Заметное количественное различие экспериментальных и расчетных данных по смещению ν'_{ls} и ν''_{ls} полос может быть связано

Таблица 2. Смещение интенсивных B_1 -полос ν'_{ls} и ν''_{ls} в спектрах комплексов с $[M^{IV}OPc]^{n-}$

n	$\nu'_{ls}, \text{см}^{-1}$ B_1	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu''_{ls}, \text{см}^{-1}$ B_1	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$[\text{Ti}^{IV}OPc]^{n-}$				
0	1338.16	+0.8	1509.18	+7.7
1	1338.70		1516.89	
$[\text{V}^{IV}OPc]^{n-}$				
0	1337.15	-1.5	1514.34	+6.3
1	1335.69		1520.67	
$[\text{V}^{IV}OPc]^{n-}$ DFT*				
0	1301.12	-20.6	1543.85	+28.4
1	1280.52		1572.20	

Примечание: * — расчетные значения частот для изолированных $[\text{V}^{IV}OPc]^{n-}$, приведены с коэффициентом 0.978 [34].

с ограниченностью метода расчета (например, в расчетах не учитывается ангармонизм ядерных колебаний), а также с тем, что расчеты выполнялись для изолированных анионов $[\text{V}^{IV}OPc]^{n-}$ и нейтральных $[\text{V}^{IV}OPc]$ молекул фталоцианина, в то время как измерения спектров КРС проводились на кристаллах. В последнем случае может сказываться влияние кристаллического поля и межмолекулярного взаимодействия, что может привести к количественным различиям фононных частот. Следует также учитывать, что экспериментальные спектры были получены при комнатной температуре, и после охлаждения образцов проявление ЯТ-эффекта может стать более отчетливым. По нашим предварительным данным, при $T = 93$ К сдвиги $\Delta\nu$ максимумов ν'_{ls} и ν''_{ls} в спектрах КРС увеличиваются примерно на 3 см^{-1} соответственно своему направлению и становятся наиболее близкими к теоретическим.

Таким образом, экспериментально обнаруженное смещение $\Delta\nu''_{ls}$ для фталоцианинов титанила и ванадила составляет 6.3 см^{-1} и 7.7 см^{-1} и связано со стабилизацией ЯТ-искажений в каркасах Pс. Следует отметить, что наблюдаемые сдвиги $\Delta\nu''_{ls}$ сравнимы с экспериментально наблюдаемым смещением $A_g(2)$ -моды, связанной с валентными C–C-колебаниями каркаса молекулы C_{60} , в интеркалированных фуллеридах $C_{60}^{n-} \cdot (M^+)_n$ (M^+ — атом щелочного металла). Этот сдвиг составляет в среднем -6 см^{-1} на дополнительный электрон аниона C_{60}^{n-} , а одной из причин такого смягчения моды $A_g(2)$ в фуллере-

ридах является понижение симметрии отрицательно заряженного фуллерена C_{60}^{n-} , вызванное динамическим ЯТ-эффектом [31, 32].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что заселение дополнительными электронами двукратно вырожденного НСМО-уровня на макроцикле фталоцианина приводит к существенным изменениям его внутренней структуры, вызванным ян-теллеровским взаимодействием. ЯТ-эффект проявляется как сжатие–удлинение связей во фрагменте $C_\alpha\text{--}N_{im}\text{--}C_\alpha$ макроциклов $[\text{M}^{IV}OPc]^{n-}$, понижение тетрагональной симметрии молекулы до орторомбической. Степень деформаций пропорциональна заряду макроцикла фталоцианина.

Восстановление фталоцианинов $[\text{M}^{IV}OPc]$ происходит по макроциклу, как показано в данной работе. Возможен и другой характер восстановления, когда дополнительный электрон садится на атомную орбиталь центрального атома металла, как это имеет место в металлофталоцианинах с железом [33]. Выбор типа восстановления определяется относительным положением уровней энергий НСМО макроцикла и d_{z^2} -уровня металла. Продемонстрированные авторами характерные искажения макроцикла, так же как и смещения положения интенсивной ν''_{ls} -полосы в спектрах КРС, могут служить надежным маркером локализации заряда на электронной π -системе фталоцианина. Определить тип восстановления $[\text{M}^{IV}OPc]^{n-}$ косвенно можно также по характерному смещению полос поглощения и появлению дополнительной полосы поглощения в электронных оптических спектрах [15, 17].

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д. В. Конареву за предоставленные образцы комплексов металлофталоцианинов и обсуждение результатов.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00731).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).

2. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2006).
3. A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
4. H. Röder, J. Zang, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1356 (1996).
5. E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Series in Solid State Sciences. 1st ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002).
6. J. Xue, S. Uchida, B. Rand et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5757 (2004).
7. J. Robertson, A. Smith, J. Duignan et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1183 (2001).
8. D. Hohnholz, S. Steinbrecher, and M. Hanack, *J. Mol. Struct.* **521**, 231 (2000).
9. D. Wöhrle, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Adv. Mater.* **5**, 942 (1993).
10. T. Inabe and H. Tajima, *Chem. Rev.* **104**, 5503 (2004).
11. D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima et al., *J. Mater. Chem.* **19**, 718 (2009).
12. O. Okada, K. Oka, and M. Iijima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3556 (1993).
13. A. J. Ramadan, L. A. Rochford, D. S. Keeble et al., *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **3**, 461 (2014).
14. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot et al., *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **72**, 171 (2016).
15. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. A. Faraonov et al., *Chem. Eur. J.* **21**, 1014 (2015).
16. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov et al., *Cryst. Eng. Comm.* **20**, 385 (2018).
17. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov et al., *Chem. Asian J.* **13**, 1552 (2018).
18. D. V. Konarev, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin et al., *New J. Chem.* **41**, 6866 (2017).
19. L. Andjelkovic, S. Stepanovic, F. Vlahovic et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 29122 (2016).
20. M. G. Cory, H. Hirose, and M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **34**, 2969 (1995).
21. A. A. Granovsky, Firefly version 8.
22. R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
23. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
24. J. Tóbiik and E. Tosatti, *J. Phys. Chem. A* **111**, 12570 (2007).
25. J. Tóbiik and E. Tosatti, *J. Surf. Sci.* **600**, 3995 (2006).
26. H.-L. Gao, F. Chen, G. Yao et al., *Chinese J. Chem. Phys.* **26**, 504 (2013).
27. S. Dong, C. Bao, H. Tian et al., *Adv. Mater.* **25**, 1165 (2013).
28. D. R. Tackley, G. Dent, W. Ewen Smith et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1419 (2001).
29. D. R. Tackley, G. Dent, and W. Ewen Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3949 (2000).
30. T. V. Basova, V. G. Kiselev, B.-E. Schuster et al., *J. Raman Spectrosc.* **40**, 2080 (2009).
31. R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
32. H. Kuzmany, M. Matus, B. Burger et al., *Adv. Mater.* **6**, 731 (1994).
33. D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. Ishikawa et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3863 (2014).
34. R. D. Johnson, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, National Institute of Standards and Technology (2012).