

## ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ Pd-ОКТАЭТИЛПОРФИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. Н. Севченко, Г. Ф. Стельмах и М. П. Цвирко

Исследована длительная люминесценция Pd-октаэтилпорфина (PdОЭП) в газовой фазе. На основании исследования зависимости спектров испускания от длины волны возбуждения и температуры, а также измерения длительности люминесценции показано, что длительное свечение PdОЭП в газовой фазе представляет собой замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию. Исследована зависимость времени жизни ( $\tau$ ) люминесценции PdОЭП от собственного давления. Величина  $1/\tau$  линейно растет с увеличением концентрации молекул PdОЭП, а затем выходит на плато, достигая  $3.2 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  при давлениях  $5 \cdot 10^{-2}$  тор и выше. Проведен анализ полученных результатов и сделан вывод, что образование триплетных эксимеров вносит существенный вклад в процесс дезактивации триплетных состояний PdОЭП в газовой фазе. Определены кинетические и термодинамические параметры, характеризующие процесс образования и распада триплетных эксимеров.

Фотофизические свойства порфиринов и металлопорфиринов в последнее время интенсивно исследуются. Это связано как с большим биологическим значением отдельных представителей этого класса, так и с чисто спектроскопическим интересом к свойствам этих разветвленных гетероциклических систем, обладающих высокой симметрией. Практически все исследование проведено для порфиринов в конденсированной фазе. Имеется лишь несколько работ по спектрам поглощения паров металлопорфиринов и порфиринов [1, 2]. Порфирины и металлопорфирины являются одними из наиболее крупных молекул, стабильных в газовой фазе, поэтому можно ожидать, что, помимо решения специальных вопросов молекулярной спектроскопии, исследование люминесценции порфиринов в парах даст ценные сведения о преобразовании световой энергии в изолированных молекулах.

В настоящей работе обнаружена и исследована замедленная флуоресценция и фосфоресценция Pd-октаэтилпорфирина (PdОЭП) в газовой фазе. Выбор объекта для исследования длительной люминесценции обусловлен тем, что палладиевые комплексы порфиринов в растворах обладают очень слабой флуоресценцией (квантовый выход  $\rho \sim 10^{-4}$ ) и интенсивной фосфоресценцией (квантовый выход  $\varphi \sim 0.2-0.6$ ) [3].

### Методика измерений

Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции производилось на светосильной спектрометрической установке с двумя дифракционными монохроматорами, подробно описанной в [4]. Измерение температурной зависимости спектров люминесценции выполнено на спектрометре комбинационного рассеяния Ramalog 4 при возбуждении линией 514.5 нм аргонового лазера. При кинетических измерениях возбуждение осуществлялось или импульсной лампой ИСП-100-3 (энергия вспышки 3 Дж, длительность 4 мкс) через фильтр Hg-405 (максимум пропускания при 385 нм, полоса пропускания 60 нм) или второй гармоникой лазера



на алюмоиттриевом гранате, активированном неодимом, ЛТИПЧ-8 (длина волны 532 нм, длительность импульса 10 нс). Все измерения проведены в стеклянной кювете размером  $1.5 \times 1 \times 5$  см<sup>3</sup> с отростком. Кювета с веществом откачивалась на вакуумной установке до давления около  $3 \cdot 10^{-5}$  тор, запаивалась и помещалась в нагревательное устройство, состоящее из двух печек. Нижняя печка содержала отросток с веществом и задавала давление пара, верхняя печка задавала температуру пара. Температура нижней печки не превышала температуры верхней печки и поддерживалась в течение опыта постоянной с точностью  $\pm 0.5^\circ$  С. Изменения температуры верхней печки в течение опыта не превышали  $1-2^\circ$  С. Давление пара рассчитывалось по формуле

$$\lg P(\text{тор}) = a - \frac{b}{T}.$$

Здесь  $T$  — температура испарения в градусах Кельвина. Коэффициенты  $a$  и  $b$  определялись по данным работы [1] и составляли для Pd-октаэдрипорфирина соответственно 7.202 и  $5000 \text{ K}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

Спектр поглощения паров Pd ОЭП близок к спектру поглощения растворов PdОЭП и состоит из двух полос умеренной интенсивности в видимой области спектра, имеющих максимумы при 553 и 519 нм ( $T=666 \text{ K}$ ) и соответствующих 0—0 и 0—1 электронно-колебательным переходам, и интенсивной полосы Соге с максимумом при 385 нм [1]. При возбуждении в эти полосы нами обнаружена люминесценция паров PdОЭП. Спектр люминесценции представлен на рис. 1. В спектре люминесценции проявляются три полосы с максимумами при 552, 602 и 677 нм. Первые две полосы испускания приближенно зеркально симметричны первым двум полосам

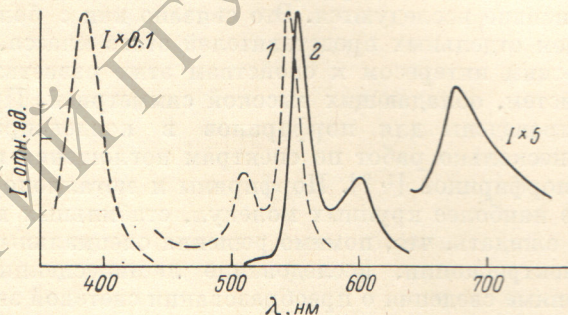


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2) Pd ОЭП в газовой фазе,  $p=5$  мтор,  $T=553 \text{ K}$ .

поглощения и соответствуют, таким образом, переходам из первого возбужденного синглетного состояния  $S_1$  в основное состояние  $S_0$ . Полоса при 677 нм по положению соответствует 0—0-полосе триплет-синглетной фосфоресценции PdОЭП в растворе. Спектры возбуждения люминесценции при регистрации во всех трех полосах совпадают и аналогичны спектру поглощения. Кинетические измерения показали, что время жизни люминесценции ( $\tau$ ) составляет около  $10^{-4}$  с (подробнее см. ниже) и совпадает для всех трех полос люминесценции. Короткоживущей компоненты ( $\tau < 10^{-6}$  с) не наблюдается. Полученные спектральные и кинетические данные свидетельствуют о том, что наблюдаемая люминесценция паров PdОЭП является замедленной флуоресценцией (полосы при 552 и 602 нм) и фосфоресценцией (полоса при 677 нм). Дополнительное подтверждение предложенной интерпретации получено на основании исследования температурной зависимости спектров люминесценции. При установлении термического рав-



новесия зависимость отношения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции от температуры подчиняется соотношению

$$\frac{p}{\varphi} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right),$$

где  $A$  — множитель, не зависящий от  $T$ ,  $R$  — газовая постоянная. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, точки хорошо укладываются на прямую в координатах  $\ln(p/\varphi)$  и  $1/T$ . Полученное значение энергии активации  $\Delta E = 3200 \pm \pm 100 \text{ см}^{-1}$  совпадает с разностью энергий  $S_1$  и  $T_1$  состояний молекулы PdOЭП, определенной из спектров люминесценции в газовой фазе ( $\Delta E_{ST} = 3300 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ ).

Исследована зависимость времени жизни замедленной флуоресценции

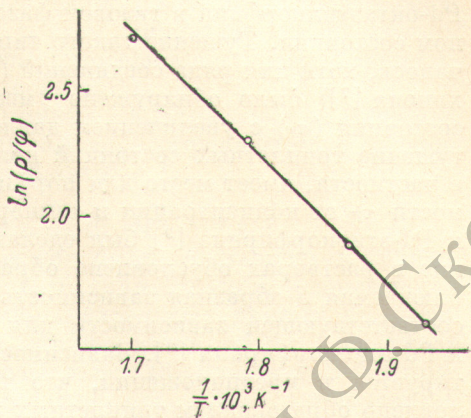


Рис. 2. Зависимость отношения квантовых выходов замедленной флуоресценции и фосфоресценции паров Pd OЭП от температуры,  $p=3$  мтор.

и фосфоресценции PdOЭП от собственного давления в диапазоне  $10^{-3}$ — $10^{-1}$  тор. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, величина  $1/\tau$  в диапазоне 1—5 мтор не зависит от  $p$ , затем линейно растет с увеличением концентрации молекул PdOЭП и при давлениях, больших 60 мтор, выходит на плато, достигая значения

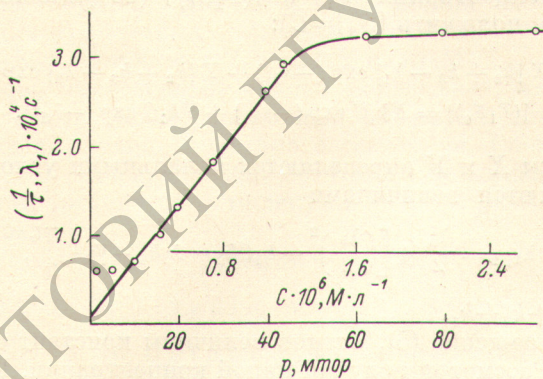


Рис. 3. Зависимость времени жизни замедленной флуоресценции паров Pd OЭП от давления.

$T=623 \text{ К}$ ,  $\lambda_{\text{рег.}}=560 \text{ нм}$ ; значки — экспериментальная зависимость, сплошная линия — расчетная кривая для  $\lambda_1$  при  $k_1 = K_{TS}$  и  $k_2 = 10^2 \text{ с}^{-1}$ .

$3.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . В области давлений 5—50 мтор зависимость  $1/\tau$  от  $C$  линейна и может быть представлена как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + K_{TS}C \quad (1)$$

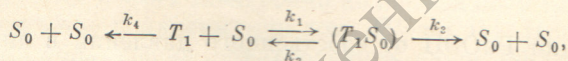
с константой тушения  $K_{TS} = 3 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ . Если константу тушения  $K_{TS}$  выразить через константу скорости столкновений  $k_{\text{ст.}}$ , равную  $6 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  при радиусе молекулы PdOЭП  $6 \text{ \AA}$ , и через эффективность тушения на одно столкновение  $\alpha$ , то выражение (1) запишется как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha k_{\text{ст.}} C, \quad (2)$$



где  $\alpha=0.05$ . Аналогичная зависимость наблюдается при добавлении в кювету 40 тор пентана. Это показывает, что наблюдаемая зависимость не связана с процессом стабилизации молекул при столкновениях. Отметим также, что измеренные значения не отличались при изменении интенсивности возбуждающего света в 10 раз, что указывает на отсутствие бимолекулярных процессов триплет-триплетной аннигиляции.

Из полученных экспериментальных данных следует, что сокращение  $\tau$  с увеличением давления обусловлено тушением триплетных состояний Pd-октаэтилпорфина в газовой фазе молекулами, находящимися в основном состоянии. Тушение такого типа в газовой фазе практически не изучалось, хотя для ряда соединений (бензола [5], бензофенона [6, 7], антрахинона [7]) было обнаружено уменьшение времени жизни триплетного состояния ( $\tau_T$ ) с увеличением давления. В растворах концентрационное тушение триплетных состояний является достаточно общим явлением и, в частности, имеет место для порфиринов. На основании анализа зависимости  $\tau_T$  от концентрации и температуры для Pd-тетрафенилпорфина [8] и Pd-этиопорфина [9] был сделан вывод, что концентрационное тушение в растворах обусловлено образованием триплетных эксимеров. Наблюдаемая S-образная зависимость  $1/\tau$  от C для паров Pd ОЭП подобна соответствующей зависимости для растворов Pd-тетрафенилпорфина [8] и Pd-этиопорфина [9]. Зависимость такого вида лучше всего интерпретируется в предположении, что тушение триплетных состояний обусловлено образованием триплетных эксимеров по схеме



где  $T_1$ ,  $S_0$  и  $(T_1 S_0)$  изображают молекулы в нижнем триплетном состоянии, в основном состоянии и триплетный эксимер соответственно. Решение системы дифференциальных уравнений для этой схемы дает следующие выражения для концентраций  $[T_1]$  и  $[(T_1 S_0)]$  (из условий опыта  $[T_1] \ll [S_0]$  и можно положить  $[S_0]=C$ ):

$$[T_1] = X [k_2 + k_3 - \lambda_1] \exp(-\lambda_1 t) + Y [k_2 + k_3 - \lambda_2] \exp(-\lambda_2 t), \quad (3)$$

$$[(T_1 S_0)] = X k_1 C \exp(-\lambda_1 t) + Y k_1 C \exp(-\lambda_2 t). \quad (4)$$

Коэффициенты X и Y определяются начальными условиями. Времена жизни определяются величинами

$$\lambda_{1,2} = \frac{\lambda_0}{2} \pm \left[ \left( \frac{\lambda_0}{2} \right)^2 - k_1 C k_2 - k_2 k_4 - k_3 k_4 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\lambda_0 = k_1 C + k_2 + k_3 + k_4$ .

Упростим выражение (5), оценив величины констант скоростей, определяющих  $\lambda_{1,2}$ . Рассмотрим случай малой концентрации. При  $k_4 \ll k_2 + k_3$ , а также  $k_1 C + k_4 \ll k_2 + k_3$  получим

$$\lambda_1 \approx k_4 + \frac{k_1 C k_3}{k_2 + k_3}, \quad \lambda_2 \approx k_2 + k_3. \quad (6)$$

Очевидно, что  $\lambda_1 \ll \lambda_2$  и распад флуоресценции (и замедленной флуоресценции) мономера будет происходить со временем жизни  $\tau = 1/\lambda_1$ , т. е.  $1/\tau \approx k_4 + k_1 C k_3 / (k_2 + k_3)$ . Таким образом, мы получаем линейную зависимость  $1/\tau$  от C, аналогичную экспериментальной зависимости (2). В противоположном случае, если  $k_4 \gg k_2 + k_3$ , имеем  $\lambda_1 \approx k_4$  и  $\lambda_2 \approx k_2 + k_3$ . Очевидно, что  $\lambda_2 \ll \lambda_1$  и  $1/\tau = k_2 + k_3$ , т. е. отсутствует зависимость  $\tau$  от C.

При большой концентрации, когда  $k_1 C \gg k_2, k_3, k_4$ , имеем  $\lambda_1 \approx k_3$  и  $\lambda_2 \approx k_1 C + k_2 + k_4$ . Здесь  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ , т. е. распад триплетного состояния мономера будет происходить по экспоненте с временем жизни  $\tau = 1/k_3$ . Таким образом, время жизни триплетного состояния мономера в области высоких концентраций не зависит от концентрации и определяется константой скорости дезактивации возбужденного состояния эксимера. Этот вы-



вод также согласуется с экспериментом, причем платовое значение  $1/\tau$  при больших концентрациях дает  $k_3 = 3.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ .

Представляет интерес определить все константы  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  для предлагаемой схемы. Значение  $k_4$  можно определить, используя формулу (2), путем линейной экстраполяции зависимости  $1/\tau$  от  $C$  к нулевой концентрации. Такая экстраполяция дает  $k_4 \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$ , что близко к значению  $\tau$  фосфоресценции PdOЭП в замороженных растворах при 77 К ( $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ ). Необходимо отметить, что в области очень низких концентраций ( $p < < 5 \text{ мтор}$ )  $\tau$  практически не зависит от давления. Такое поведение не соответствует формуле (6). По-видимому, в этом диапазоне концентраций имеются дополнительные процессы, конкурирующие с тушением триплетных молекул в основном состоянии.

Из сравнения соотношений (2) и (6) имеем  $k_1 k_3 / (k_2 + k_3) = \alpha k_{\text{ст.}}$ , где  $\alpha = 0.05$  и  $k_{\text{ст.}} = 6 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ . Были проанализированы три случая:

- 1)  $k_3 \ll k_2$ ,  $k_1 = k_{\text{ст.}}$ , тогда  $k_2 \approx 20k_3 = 6.4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,
- 2)  $k_3 \approx k_2 \approx 3.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_1 \approx 0.1 k_{\text{ст.}}$ ;
- 3)  $k_2 \ll k_3$ ,  $k_1 \approx 0.05 k_{\text{ст.}} = K_{TS}$  при  $k_2 = 0, 10, 10^2, 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Для всех трех случаев значения констант были подставлены в уравнение (5) и была рассчитана зависимость  $\lambda_1$  от концентрации. Удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных данных получено лишь в последнем случае, когда  $k_2 \ll k_3$ , причем при  $k_2 = 10^2 \text{ с}^{-1}$  расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальной (в области  $p > 5 \text{ мтор}$ ).

Используя полученные значения констант  $k_1$  и  $k_2$ , оценим термодинамические параметры, характеризующие образование и распад эксимера. Константа равновесия  $k_1/k_2 = \exp(-\Delta G/RT)$ , где  $\Delta G$  — изменение свободной энергии.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — изменения энтальпии и энтропии соответственно. При  $k_1 = K_{TS} = 3 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_2 = 10^2 \text{ с}^{-1}$  получаем  $\Delta G = -23.3 \text{ ккал} \cdot \text{М}^{-1}$ . Типичные значения изменения энтропии  $\Delta S$  для синглетных эксимеров составляют  $-20 \text{ кал} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [10]. Аналогичное значение  $\Delta S$  получено для димеров Zn-октаэтилпорфина в неполярном растворителе при 77 К [11]. Можно ожидать подобного значения  $\Delta S$  и для триплетных эксимеров Pd OЭП. Тогда при  $\Delta S = -20 \text{ кал} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  получим  $\Delta H = -41.3 \text{ ккал} \cdot \text{М}^{-1}$ .

Таким образом, проведенный анализ показывает, что механизм образования триплетных эксимеров хорошо объясняет концентрационную зависимость времени жизни триплетного состояния Pd-октаэтилпорфина в газовой фазе. Для выяснения общности этого механизма тушения триплетных состояний органических молекул в газовой фазе требуются дальнейшие исследования.

#### Литература

- [1] L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman. J. Mol. Spectr., 35, 90, 1970.
- [2] L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, A. D. Adler. J. Mol. Spectr., 38, 16, 1971.
- [3] J. B. Calls, M. Gouterman, I. M. Jones, B. H. Henderson. J. Mol. Spectr., 39, 410, 1971.
- [4] М. П. Цвирко, К. Н. Соловьев, А. Т. Градюшко, С. С. Дворников. Опт. и спектр., 5, 202, 1975.
- [5] T. E. Hunter, M. G. Stock. Chem. Phys. Lett., 22, 368, 1973.
- [6] R. M. Hochstrasser, J. E. Wessel. Chem. Phys. Lett., 19, 156, 1973.
- [7] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.
- [8] В. В. Сапунов, М. П. Цвирко. ДАН БССР, 20, 208, 1976.
- [9] В. В. Сапунов. В сб.: Тез. докл. XII научно-технической конф. молодых специалистов, посвященной 60-летию ГОИ, Л., 1978.
- [10] С. Паркер. Фотолуминесценция растворов. «Мир», М. 1972.
- [11] K. A. Zachariasse, D. G. Witten. Chem. Phys. Lett., 22, 527, 1973.

Поступило в Редакцию 31 июля 1978 г.