

УДК 535.37

ЗАВИСИМОСТЬ ЗНАЧЕНИЙ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ ОТ ЭФФЕКТОВ РЕАБСОРБЦИИ

© 2024 г. А. С. Старухин¹*, В. В. Ковгар¹, В. С. Шершень¹, Т. А. Павич¹

¹ Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Для ряда порфиринов и фталоцианинов с различной активностью электронных переходов в спектре поглощения измерены квантовые выходы флуоресценции относительным методом, а также значения абсолютных квантовых выходов. Установлено, что изменения значений квантовых выходов при различных оптических плотностях в полосах поглощения образцов позволяют выявить природу эффекта внутреннего фильтра.

Ключевые слова: порфирины, фталоцианины, квантовые выходы флуоресценции при измерениях относительным и абсолютным методами, эффекты внутреннего фильтра

DOI: 10.31857/S0367676524060143, **EDN:** PGFIRZ

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и фталоцианины (органометаллические соединения), как правило, обладают высокой фотостабильностью и широко используются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств [1–3]. Молекулы порфиринов, а также их аналоги являются хромофорами в таких биологически важных соединениях как хлорофилл зеленых растений и гем крови. Молекулярные структуры с хромофорами перечисленных соединений применяются в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической и антимикробной терапии ([4–6] и ссылки в них). Комплексы порфиринов и фталоцианинов с различными ионами металлов обладают разнообразными спектральными и фотофизическими характеристиками и являются хорошим зондом для изучения многих процессов внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Измерения спектральных и фотофизических характеристик органометаллических соединений актуально в связи с большой прикладной и научной значимостью указанных соединений.

Для органических хромофоров, которые обладают интенсивным поглощением и люминесценцией, одними из основных фотофизических параметров являются значения квантовых выходов люминесценции, а также величины времен жизни синглетных и триплетных состояний.

В настоящем сообщении представлены экспериментальные результаты измерений квантовых выходов люминесценции для ряда металлофталоцианинов и порфиринов относительным методом (ОКВ), а также результаты измерений абсолютных квантовых выходов (АКВ) (см. обзор [7]). Особое внимание уделено зависимости значений квантовых выходов от оптической плотности полос поглощения, что позволяет установить наиболее актуальный тип внутреннего фильтра для данного соединения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рис. 1 приведены структурные формулы соединений, для которых были выполнены измерения квантовых выходов. Все использованные вещества были синтезированы по известным методикам и тщательно очищены хроматографическими методами.

Для исследованных молекул были измерены спектры поглощения на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 10 мм кварцевых кювет высокого оптического качества. Регистрация спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции образцов была выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Для фотовозбуждения образцов использовалось непрерывное излучение ксеноновой лампы Ushio UXL-450 SO мощностью 450 W на выходе двойного монохроматора 180 DF. Спектры флуоресценции были скорректированы на изменения

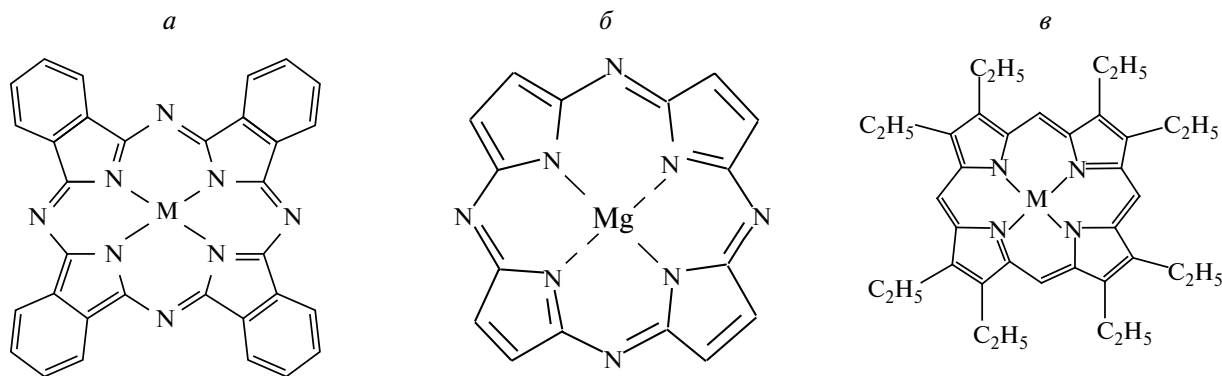


Рис. 1. Структурные формулы Mg-фталоцианина (Mg-Pc) (а), Mg-тетраазапорфирина (Mg-TAP) (б) и Mg-октаэтилпорфирина (где $M = H_2^-$) (в).

интенсивности фотовозбуждения (лампа, монохроматор и решетка), а также на спектральную чувствительность системы регистрации (спектрограф и матрица).

Относительный метод измерений (ОКВ) состоит в измерении интегральной интенсивности люминесценции исследуемого образца при исключении всех искажающих информацию факторов. Затем в аналогичных условиях выполняются измерения интенсивности люминесценции эталона [8, 9] с известным квантовым выходом в аналогичных условиях и на сопоставлении полученных данных вычисляется значение ОКВ [7]. Значения ОКВ могут быть существенно зависеть от точности данных для эталона, степени чистоты эталона, от влияния используемого растворителя, а также от выполнения протокола измерений и т. д. В современной литературе одним из общепризнанных стандартов для соединений с полосами люминесценции в области 600–700 нм является раствор H_2 -TPP в толуоле, квантовый выход которого в присутствии атмосферного кислорода равен 7% [8, 9].

Значения абсолютных значений выходов люминесценции (АКВ) для растворов и твердых образцов измеряются при помещении образцов в интегрирующую сферу, что позволяет регистрировать интегральную люминесценцию. Внутренняя часть интегрирующей сферы сделана из высокоотражающего диффузного материала; что дает диффузное отражение люминесценции (>96%) в широком диапазоне длин волн (250–2500 нм). Спектрометр C9920-02 фирмы Hamamatsu [10] был использован для измерения АКВ при выполнении измерений для веществ в данной работе. Указанный прибор предназначен для быстрого и точного измерения абсолютного квантового выхода люминесценции в диапазоне от 300 до 950 нм при возбуждении образцов в области от 250 до 800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере измерений для Mg-фталоцианина (Mg-Pc) в растворе тетрагидрофуране (ТГФ) рассмотрим зависимость значений ОКВ от величин оптических плотностей растворов в области полосы поглощения около 340 нм. На рис. 2а приведен спектр поглощения для Mg-Pc в ТГФ. Для соединений ряда порфиринов и фталоцианинов видна достаточно хорошо разрешенная структура спектров поглощения и фотовозбуждение образцов возможно выполнить в отдельные полосы поглощения в области от 300 до 690 нм. Для органических красителей характерны, как правило, широкие бесструктурные полосы с полушириной в несколько сотен нм.

На рис. 2б приведены спектры флуоресценции для Mg-Pc при различных оптических плотностях образцов в области полосы поглощения около 340 нм. При повышении оптической плотности в указанной полосе существенно уменьшается интенсивность 0–0 перехода в спектре флуоресценции в области около 680 нм (рис. 2б). При этом интенсивность полосы с максимумом около 740 нм (суперпозиция электронно-колебательных переходов) практически не изменяется. При повышении оптической плотности образцов в области около 340 нм понижаются значения ОКВ флуоресценции. Для Mg-Pc при $D_{340\text{нм}} = 0.05$ ОКВ флуоресценции — 76%, при $D_{340\text{нм}} = 0.1$ — ОКВ составил 68%, тогда как при повышении оптической плотности до $D_{340\text{нм}} = 0.5$ значение квантового выхода составляет всего 47%. При измерениях ОКВ фотовозбуждение образцов проводилось в области полос поглощения около 340 нм, в которых оптическая плотность приблизительно в 6 раз меньше, чем в полосе около 670 нм.

Приведенная зависимость величин ОКВ от оптической плотности полос в спектре поглощения, в которые производится возбуждение люминесценции, являются результатом проявления хорошо известного эффекта внутреннего фильтра [11–13]. Эффект внутреннего фильтра обычно подразделяют на первичный эффект внутреннего фильтра (ПЭВФ),

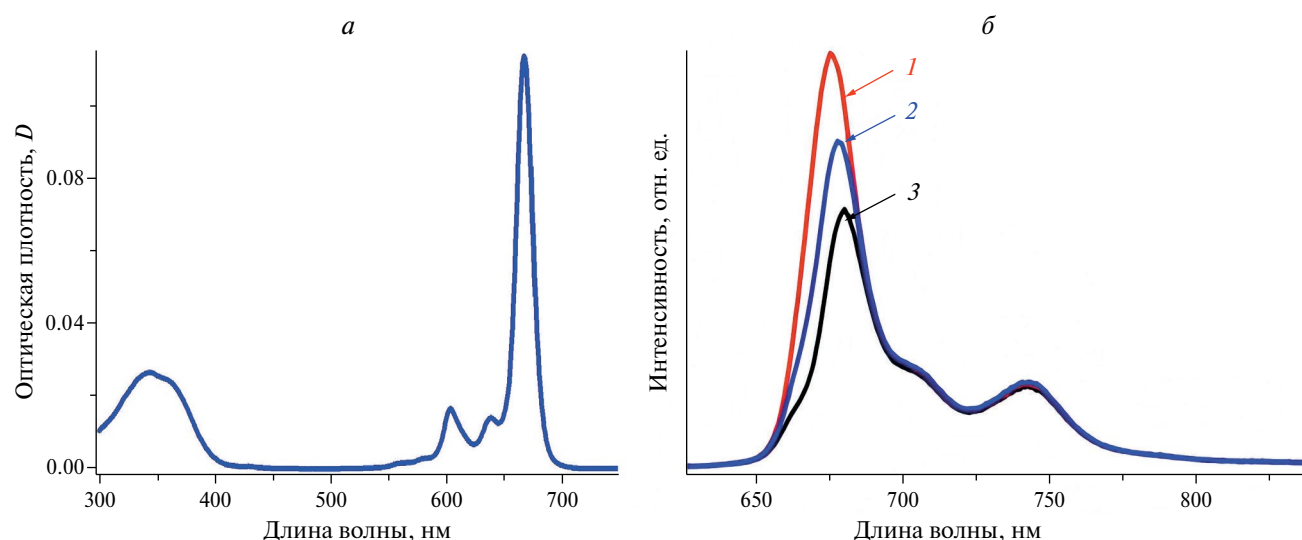


Рис. 2. Спектр поглощения Mg-Рс (а) и спектры флуоресценции в ТГФ при различной оптической плотности образцов в полосе поглощения при 340 нм при $D = 0.05$ (1); 0.1 (2) и 0.5 (3).

который обусловлен концентрационным тушением флуоресценции вследствие неравномерного поглощения возбуждающего излучения в объеме образца с ростом концентрации вещества. При достаточно высоком поглощении большая часть возбуждающего излучения поглощается непосредственно при входе в образец, и его передняя часть начинает работать как оптический фильтр. В результате освещенность образца становится неравномерной, а интенсивность флуоресценции снижается. ПЭВФ проявляется тем сильнее, чем выше поглощающая способность молекул образца на длине волны возбуждающего излучения. Вторичный эффект внутреннего фильтра (ВЭВФ) является по сути реабсорбцией или перепоглощением излучения флуоресценции внутри образца. Реабсорбция наблюдается особенно сильно, когда спектры поглощения и флуоресценции исследуемого вещества перекрываются (случай характерный для порфиринов и фталоцианинов), т. е. сдвиг спектров поглощения и флуоресценции мал. При ВЭВФ искажения регистрируемого свечения тем выше, чем больше оптическая плотность вещества. Такая ситуация характерна для соединений с высокими коэффициентами экстинкции в длинноволновой полосе спектра поглощения и интенсивной коротковолновой полосой в спектре флуоресценции (см. рис 2). Теоретическое рассмотрение и формулы для описания и коррекции такого рода эффектов приведены в [14,15].

Для Mg-Рс длинноволновый переход в спектре поглощения имеет высокую интенсивность (экстинкция $\epsilon = 9 \cdot 10^5$ см⁻¹/М) и реабсорбция легко реализуется для полосы 0—0 перехода в спектре флуоресценции при повышении концентрации вещества. Данные для Mg-Рс (рис. 2) позволяют утверждать, что при резонансном совпадении полос флуоресценции

и поглощения наиболее вероятен эффект фильтра с существенной реабсорбцией (ВЭВФ).

Квантовый выход является одной из важнейших характеристик и отображает эффективность флуоресценции. Приведенные выше результаты измерений ОКВ основаны на определении интегральной интенсивности флуоресценции в шкале длин волн. В работах [16,17] для более правильного количественного измерения интенсивности предлагается перейти от шкалы длин волн к энергетической шкале в см⁻¹ или в эВ. Для проверки этой идеи для Mg-Рс рассмотрен вариант измерений ОКВ для спектров поглощения и флуоресценции при использовании энергетической шкалы. На рис. 3а представлены экспериментальные спектры поглощения и флуоресценции Mg-Рс в шкале длин волн (1) и представлений этих спектров в энергетических единицах (2). Видно, что спектры, зарегистрированные в нм шкале длин волн, достаточно хорошо совпадают в области от 500 до 700 нм и значительно различаются в области 300—450 нм для спектра в энергетических единицах. При такой ситуации полоса около 340 нм в спектре 2 существенно уменьшает свою пиковую интенсивность по отношению к аналогичной полосе в спектрах типа 1. В спектрах люминесценции (рис. 3б) спектральные картины хорошо совпадают в области от 600 до 700 нм и отличаются от 720 до 800 нм. Интегральная интенсивность в обоих спектрах понижается не более чем на 7 %. Именно такое поведение спектров — падение интенсивности переходов при приближении к области около 300 нм и, соответственно, роста интенсивности спектра около 800 нм представлены в [16,17]. Если использовать энергетическую шкалу, то относительные интенсивности полос в области 340 нм и/или в полосе около 610 нм сильно изменяются и тогда ОКВ уменьшается с 75 % до 20 %. Такая ситуация приведет к различиям

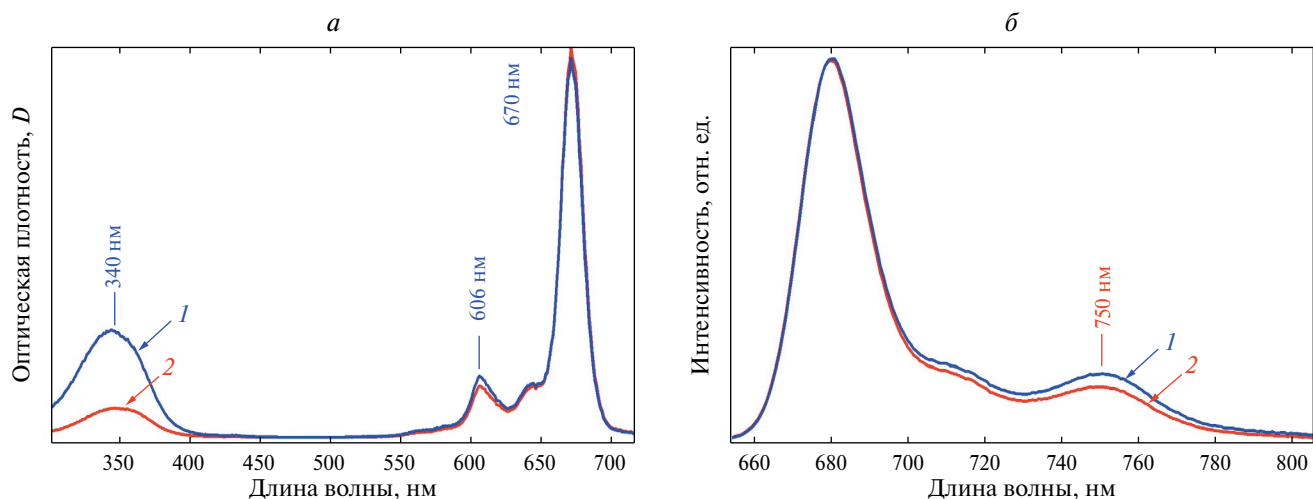


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и спектры флуоресценции (б) в шкале длин волн (1) и в энергетической шкале (2) для Mg-Рс в ТГФ при 293 К.

в значениях ОКВ при различных длинах волн возбуждения, что является нарушением правила независимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. На основании представленных данных можно полагать, что при измерениях ОКВ порфиринов и фталоцианинов применение энергетической шкалы нецелесообразно, так как может приводить к неверным результатам. Дополнительным подтверждением сделанного выше вывода являются данные по независимым измерениям квантовых выходов на приборе описанном в [10], когда значение АКВ для Mg-Рс составило 80 %.

Представляло интерес выяснить какой тип внутреннего фильтра сильнее влияет на значения величин ОКВ и АКВ при изменении оптической плотности в полосах поглощения. Для минимизации влияния ПЭВФ и ВЭВФ на величины ОКВ и АКВ рекомендуется проводить измерения для образцов, которые имеют оптическую плотность на длине волны возбуждения не выше, чем 0.1 [11, 13].

Данные зависимости АКВ для Mg-Рс в ТГФ от оптической плотности образца в полосе при 345 нм представлены на рис. 4а. Так при $D_{345\text{нм}} = 0.5$ величина АКВ составляет 59%, при $D_{345\text{нм}} = 0.2$ величина АКВ составляет 68%, а при $D_{345\text{нм}} = 0.1$ величина АКВ уже составляет 80%. Таким образом при понижении оптической плотности в 5 раз величина АКВ увеличивается в 1.36 раза. Сопоставление величин АКВ с результатами для ОКВ приведенными выше показывает, что при оптических плотностях 0.1 значение АКВ составляет 80%, тогда как значение ОКВ имеет меньшую величину — 68%. Такое различие может быть обусловлено более полным сбором люминесценции при использовании в АКВ фотометрической сферы, чем при фронтальном возбуждении образца при измерении ОКВ.

На рис. 4б представлены зависимости АКВ от оптической плотности образцов для Mg-ТАР (структура б на рис. 1). Для Mg-ТАР как и для Mg-Рс характерна высокая интенсивность длинноволнового 0—0 перехода в спектрах поглощения (экстинкция $\epsilon = 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$) и высокая интенсивность в области 0—0 перехода в спектре флуоресценции. Так при оптической плотности полосы поглощения около 345 нм при $D = 0.1$ величина АКВ составляет 25%, а при $D = 0.5$ АКВ составляет уже 17%. Таким образом, при понижении оптической плотности в 5 раз величина АКВ увеличивается практически в 1.5 раза. Представленные результаты для Mg-ТАР указывают на ВЭВФ, так как полоса длинноволнового поглощения и флуоресценции резонансно совпадают. Как было указано выше вторичный эффект внутреннего фильтра (ВЭВФ) является по сути реабсорбцией или перепоглощением излучения флуоресценции внутри образца. Реабсорбция наблюдается особенно сильно, когда спектры поглощения и флуоресценции исследуемого вещества перекрываются (случай характерный для Mg-Рс и Mg-ТАР), т. е. сдвиг спектров поглощения и флуоресценции мал. При ВЭВФ искажения регистрируемого свечения тем выше, чем больше оптическая плотность вещества, что характерно для Mg-Рс и Mg-ТАР.

Для H_2 -ОЕР (структура на рис. 1в) были выполнены аналогичные измерения АКВ и результаты приведены на рис. 3в. На рис. 4г приведен спектр поглощения H_2 -ОЕР в ТГФ. Спектр поглощения H_2 -ОЕР состоит из интенсивной полосы поглощения около 396 нм, которая на представленном рисунке имеет оптическую плотность около 0.2 и полосы 0—0 перехода в области 623 нм, оптическая плотность составляет только 0.01. Длинноволновая полоса поглощения в спектре H_2 -ОЕР практически на два порядка имеет меньший коэффициент экстинкции ($\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}/\text{М}$), чем для Mg-ТАР (экстинкция

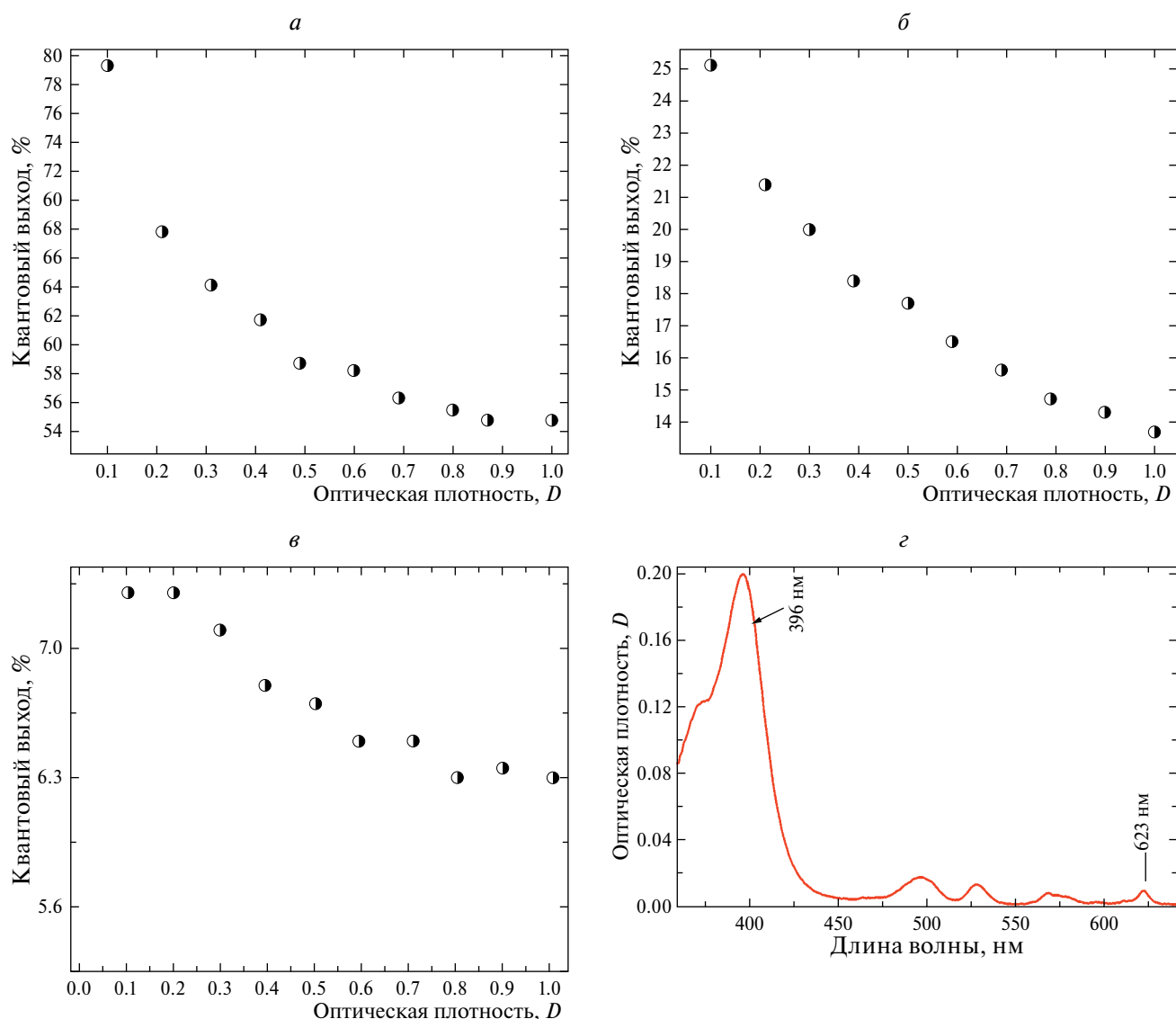


Рис. 4. Зависимость величин АКВ флуоресценции от оптической плотности в полосе возбуждения для Mg-Pc (а), Mg-TAP (б) и H_2 -OEP (в), а также спектр поглощения H_2 -OEP (г) в ТГФ при 293 К.

$\epsilon = 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$). Результаты, изображенные на рис. 4в демонстрируют практическое отсутствие зависимости АКВ от оптической плотности на длине волны возбуждения. При оптической плотности 0.1 спектре H_2 -OEP в ТГФ ($\lambda_{\text{возб}} = 397 \text{ нм}$) АКВ имеет величину 7.2%, а при очень сильном повышении оптической плотности до 0.8 АКВ незначительно уменьшается до 6.3% (уменьшение на 10%). Низкая оптической плотностью полосы 0—0 перехода в спектре поглощения нивелирует влияние реабсорбции, и небольшая зависимость величины АКВ от оптической плотности объясняется проявлением влияния ПЭВФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что зависимость значений квантовых выходов флуоресценции для соединений (Mg-Pc

и Mg-TAP) с высокой оптической плотностью длинноволнового перехода в спектрах поглощения, обусловлена вторичным эффектом внутреннего фильтра. Для этих соединений велика реабсорбция спектров флуоресценции, так как интенсивный переход в спектре поглощения резонансно совпадает с коротковолновым переходом в спектре флуоресценции.

Показано, что применение энергетической шкалы для представления спектров поглощения и флуоресценции для измерений ОКВ порфиринов и фталоцианинов нецелесообразно, так как может приводить к неверным результатам.

Для соединений с низкой активностью длинноволнового перехода в спектрах поглощения влияние реабсорбции незначительно. Для такого случая небольшая зависимость величины АКВ от оптической

плотности объясняется проявлением влияния первичного эффекта внутреннего фильтра.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Х. Ерсину и докт. Р. Червенцу (Университет Регенсбурга, Германия) за предоставленную возможность выполнить измерения абсолютных квантовых выходов люминесценции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта БРФФИ Ф23МЭ-032 и частичной поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025», задание 3.03.10 и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Namgoong J.W., Kim H.M., Kim S.H. et al. // *Dyes Pigments*. 2021. V. 184. Art. No. 108737.
2. Park J., Hong K., Lee H., Jang W. // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 2249.
3. Shi Y., Zhang F., Linhardt R. // *Dyes Pigments*. 2021. V. 188. Art. No. 109136.
4. Gu J., Peng Y., Zhou T. et al. // *Nano Res. Energy*. 2022. V. 1. Art. No e9120009.
5. Старухин А.С., Горский А.В., Добковский Я.З. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 345; Starukhin A.S., Gorski A.V., Dobkovski Ya.Z. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 3. P. 267.
6. Gorduk S., Avciata O. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2024. V. 449. P. 115387.
7. Demas J.N., Crosby G.A. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. No. 8. P. 991.
8. Brouwer A.M. // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. No. 12. P. 2213.
9. Taniguchia M., Lindsey J., Bocian D.J. et al. // *J. Photochem. Photobiol. C*. 2021. V. 46. P. 100401.
10. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/photometry-systems/luminescence-efficiency-measurement-system/absolute-pl-quantum-yield-spectrometer/C9920-02G.html>.
11. Паркер С.А. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 246.
12. Kubista M., Sjöback R., Eriksson S., Albinsson B. // *Analyst*. 1994. V. 119. P. 417.
13. Гудилин Д.Ю. // *Лаб. и производство*. 2020. Т. 15. № 6. С. 54.
14. Berbaran-Santos M.N., Nunes Pereira E.J., Martinho J.M.G. // *J. Fluorescence*. 1997. V. 7. P. 119S.
15. Yappert M.C., Ingle J.D. // *Appl. Spectrosc.* 1989. V. 43. P. 759.
16. Mooney J., Kambhampati P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. No. 19. P. 3316.
17. Marín E., Calderón A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. No. 35. P. 8376.

Dependence of the values of fluorescence quantum yields for porphyrins and phthalocyanines from the effects of reabsorption

A. S. Starukhin¹, *, V. V. Kouhar¹, V. S. Shershan¹, T. A. Pavich¹

¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

* e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

The values of fluorescence quantum yield upon using by the procedures of relative and of absolute quantum yields were measured for a set of porphyrins and phthalocyanines with different activities of bands in the absorption spectrum. The correlations between of the values quantum yields and optical densities at the absorption bands of the samples has been estimated that provides an opportunity to estimate the nature of the internal filter effects.

Keywords: porphyrins, phthalocyanines, relative and absolute quantum yields of fluorescence, internal filter effects