

02

## Фосфоресценция жидкого кислорода при возбуждении на кооперативных переходах в видимой области спектра

© И.В. Багров<sup>1</sup>, Н.Г. Гоголева<sup>2</sup>, А.С. Гренишин<sup>1</sup>, В.М. Киселев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им В.И. Ульянова (Ленина),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kiselevvm21@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2019 г.

В окончательной редакции 18.09.2019 г.

Принята к публикации 23.09.2019 г.

Проведено исследование фосфоресценции жидкого кислорода при его возбуждении на кооперативных переходах молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$  с применением в качестве источников прямого оптического возбуждения светодиодных матриц с излучением в ближней УФ и видимой областях спектра с длинами волн, частично или полностью совпадающими с линиями поглощения молекулярных комплексов.

**Ключевые слова:** фосфоресценция, синглетный кислород, молекулярные комплексы, оптическое возбуждение, светодиодные матрицы.

DOI: 10.21883/OS.2020.01.48838.267-19

### Введение

Прямое оптическое возбуждение молекулярного кислорода может происходить как на одиночных молекулярных переходах, так и на кооперативных парных молекулярных переходах с участием комплексов  $O_2-O_2$ . Свойства этих переходов экспериментально исследованы в газовой фазе [1–4], в жидкой фазе [5–8], в твердой матрице [9–11] и в растворах [12–17] с помощью различных световых источников для прямого возбуждения молекул кислорода.

Для изучения переноса энергии возбуждения в отдельной молекуле кислорода или в паре молекул кислорода селективность оптического метода накачки превосходит другие методы возбуждения. В частности, как показано в [6,7], достаточно сильное поглощение жидким кислородом ( $k = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) [18] выходного излучения Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности на  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  обеспечивает большие концентрации молекул синглетного кислорода в состоянии  $^1\Delta_g$ .

Генерация синглетного состояния кислорода ( $^1O_2$ ) представляет особый интерес во множестве приложений, таких как тонкий химический синтез, катализ и очистка сточных вод, фотодинамическая терапия рака [19]. Для всех этих приложений остается актуальный вопрос об источниках оптического возбуждения молекулярного кислорода. Широкое применение получили лазерные источники излучения. Наряду с лазерными источниками нашли применение и светодиодные источники света. Как отмечается в работе [20], в световой терапии лазерные и светодиодные источники излучения оказались сопоставимыми при применении одинаковых доз светового облучения. При этом светодиоды имеют

определенные преимущества перед лазерными источниками, заключающимися в простоте исполнения и в гораздо более низкой стоимости.

В данной работе показано, что с применением светодиодных источников в видимой области спектра можно получить эффективную генерацию синглетного кислорода при прямом возбуждении жидкого кислорода на кооперативных переходах молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$  [21].

### Материалы и методика эксперимента

При проведении исследований жидкий кислород находился в кварцевой кювете, охлаждаемой жидким азотом. Внутренний диаметр кюветы 36 mm, длина 50 mm.

В качестве источников оптического возбуждения жидкого кислорода использовались светодиодные матрицы (26 × 26 mm) серии HPR40E с длинами волн излучения, частично или полностью совпадающими с линиями поглощения молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$  в видимой и ближней УФ областях спектра. Подводимая электрическая мощность для всех светодиодных матриц одинакова и равна 100 W. Параметры излучения светодиодных матриц представлены в таблице. Для матриц с  $\lambda_m = 370, 405, 465, 525$  и 625 nm  $\Delta\lambda_{0.5} = 20$  nm, а для матрицы с  $\lambda_m = 600$  nm  $\Delta\lambda_{0.5} = 70$  nm (рис. 1). Матрица с  $\lambda_m = 600$  nm была использована в эксперименте для возбуждения кооперативного перехода на  $\lambda_m = 578$  nm. Как видно из рис. 2, эта матрица способна возбуждать сразу два кооперативных перехода на 578 и 633 nm.

Кооперативные или димольные переходы комплекса  $O_2-O_2$  для видимой и ближней УФ областей спектра приведены на рис. 2, который построен с ис-

Параметры излучения светодиодных матриц

| $\lambda_m$ , nm        | 370  | 405 | 480 | 525  | 600 | 625 |
|-------------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| $P$ , W/cm <sup>2</sup> | 0.35 | 1.0 | 1.8 | 0.60 | 1.0 | 1.0 |

пользованием материалов работ [10,21,22]. Соотношение максимумов в спектре поглощения кислорода на мономольных и димольных переходах в газовой фазе при давлении 150 atm и в твердой фазе приведено в работах [13,23–25] в видимом, ближнем УФ и ближнем ИК диапазонах.

Фосфоресценция синглетного кислорода при оптическом возбуждении жидкого кислорода регистрировалась с использованием спектрометра M266.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Основное внимание при регистрации фосфоресценции синглетного кислорода было сосредоточено на длине волны 1270 nm, которая наиболее наглядно иллюстрирует эффективность генерации синглетного кислорода. Хотя другие линии также наблюдались, в частности на  $\lambda = 762$  и 1580 nm. Наиболее интенсивная фосфоресценция синглетного кислорода в районе  $\lambda = 1270$  nm наблюдалась при возбуждении жидкого кислорода на длинах волн 625 и 480 nm. Соответствующие спектральные профили приведены на рис. 3, *a*. Следует заметить, что точное положение максимума фосфоресценции на рис. 3, *a* соответствует 1271.7 nm, что, по-видимому, связано с наблюдаемым излучением молекулярного комплекса  $O_2-O_2$ . Аналогичный батохромный сдвиг наблюдается и для фосфоресценции в окрестности 762 nm при возбуждении жидкого кислорода на длине волны 480 nm, как и в работе [26].

Соотношение между максимумами профилей на рис. 3, *a* коррелирует с максимумами в спектре поглощения комплексов молекулярного кислорода (с учетом различия в плотности мощности излучения соответствующих светодиодных матриц), представленного на рис. 4. Спектр поглощения молекулярного кислорода высокого давления, приведенный на рис. 4, построен в соответствии с известными литературными данными [13,23–25]. Соотношение между максимумами, приведенными на рис. 3, *a*, сохраняется и для максимумов фосфоресценции на длине волны 1586 nm (рис. 3, *b*). Это вполне естественно, так как спектральный переход, соответствующий данной длине волны, происходит с общего верхнего уровня для этих двух длин волн.

Корреляция между максимумами профилей фосфоресценции на длине волны 1270 nm с максимумами в спектре поглощения молекулярного кислорода сохраняется и для других длин волн оптического возбуждения с применением указанных выше светодиодных

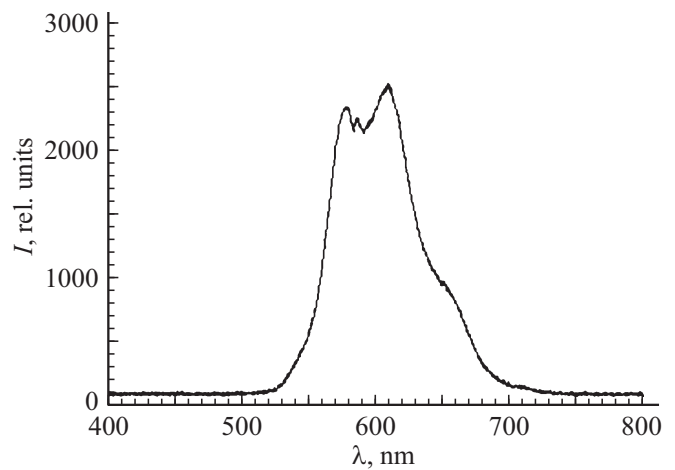


Рис. 1. Спектр излучения светодиодной матрицы с  $\lambda_m = 600$  nm.

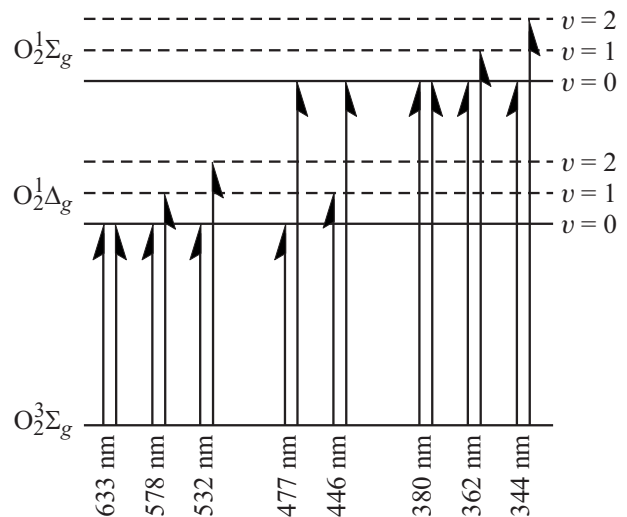


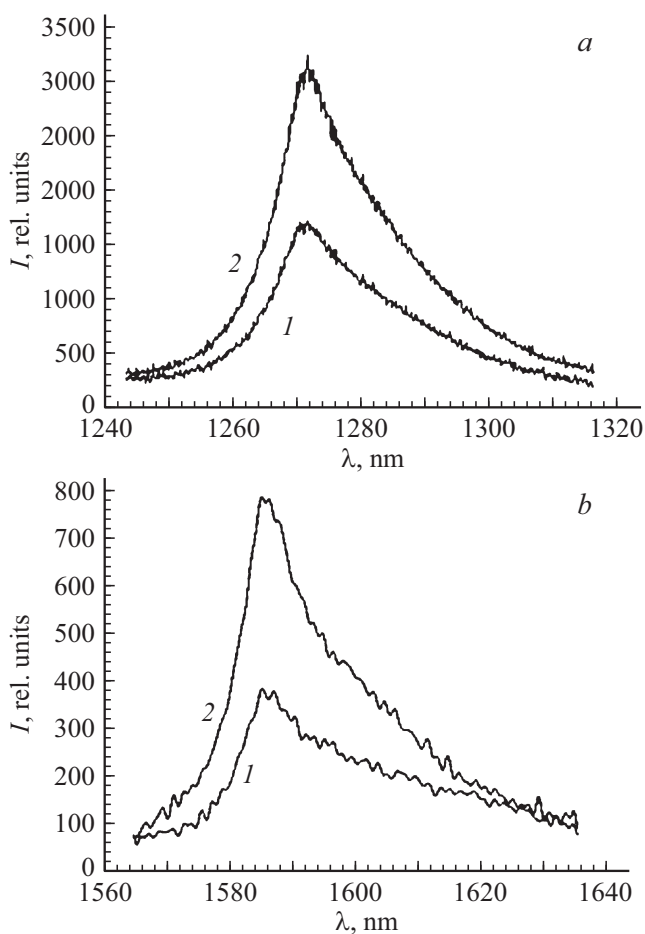
Рис. 2. Кооперативные переходы комплекса  $O_2-O_2$ .

матриц, длины волн излучения которых, как уже было отмечено выше, частично или полностью совпадают с полосами поглощения молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$ . Эту корреляцию можно видеть на рис. 5, на котором показаны значения интенсивностей в максимумах спектральных профилей фосфоресценции, отнесенные к плотности мощности светового потока на выходе конкретной светодиодной матрицы (кривая 1). Эти приведенные относительные интенсивности наглядно демонстрируют тесную корреляцию с зависимостью поглощения молекулярного кислорода от длины волны возбуждающего излучения (кривая 2), также построенной в относительном масштабе.

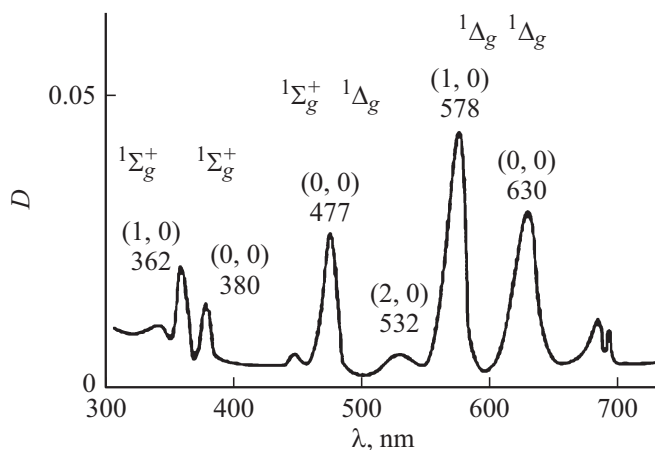
Из зависимости, приведенной на рис. 5, выпадает только значение эффективности фосфоресценции при возбуждении жидкого кислорода на длине волны 600 nm для светодиодной матрицы, спектр излучения которой не

совсем корректно совпадает с максимумами поглощения молекулярного кислорода.

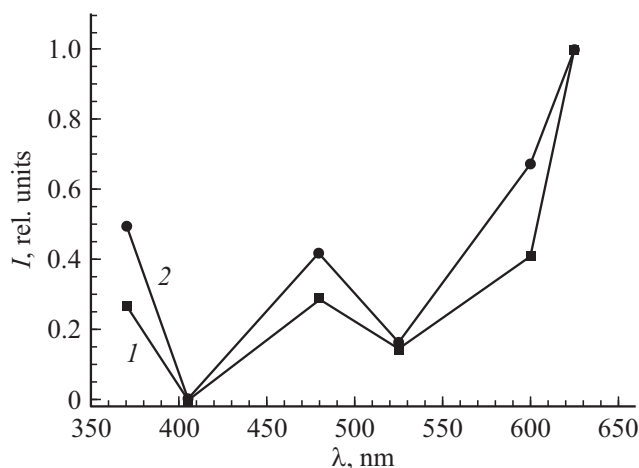
Интересно отметить, что характер этой спектральной зависимости для прямого возбуждения молекулярного кислорода в жидкой фазе не совсем корректно совпадает, а точнее совсем не совпадает с аналогичными зависимостями для прямого возбуждения молекулярного кислорода в различных органических растворителях [17] и молекулярного кислорода, сорбированного на поверхности твердофазного адсорбента [27], которые, кстати, друг с другом очень хорошо коррелируют. Причина этого различия, по-видимому, связана с тем, что в случае жидкого кислорода взаимодействие излучения фотовозбуждения происходит в основном только с комплексами  $O_2-O_2$ , в связи с чем наблюдается тесная корреляция интенсивности фосфоресценции с профилем поглощения молекулярного кислорода на димольных переходах, представленного на рис. 4. В случае же прямого возбуждения кислорода в органических растворителях и в сорбированном состоянии на поверхности адсорбента на интенсивность фосфоресценции синглетного кислорода преимущественное влияние оказывает спин-орбитальное взаимодействие молекулы кислорода



**Рис. 3.** Фосфоресценция жидкого кислорода на  $\lambda = 1270$  nm (a) и  $1586$  nm (b) при возбуждении на  $\lambda_m = 480$  nm (1) и  $625$  nm (2).



**Рис. 4.** Спектр поглощения молекулярного кислорода высокого давления на димольных переходах в ближнем УФ и видимом диапазонах.



**Рис. 5.** Спектральная зависимость фосфоресценции синглетного кислорода при возбуждении жидкого кислорода светодiodным излучением (1) и спектральная зависимость поглощения молекулярного кислорода на кооперативных переходах (2).

с ее внешним окружением (с молекулами растворителя или адсорбента) [28–34]. Следствием этого, как показано в работах [28–34] и ряде других, является увеличение эффективности поглощения излучения оптической накачки комплексами кислорода с внешним окружением, а также повышение излучательной вероятности переходов из синглетных состояний молекулы кислорода в основное под воздействием внешнего окружения. Образование этих комплексов влияет и на формирование спектрального профиля поглощения, индуцированного столкновениями с внешним окружением [34].

Следует отметить примерно одинаковые наблюдаемые интенсивности фосфоресценции жидкого кислорода в данной работе и кислорода, растворенного в органическом растворителе в работах [13,14], при значительно меньшей концентрации кислорода в органическом рас-

творителе относительно жидкого состояния кислорода. По-видимому, это связано с более высоким временем жизни синглетного кислорода в растворителях и с активным тушением в жидком кислороде возбужденных состояний кислорода молекулами кислорода в основном состоянии и в процессе реакции пулинга при столкновении друг с другом двух возбужденных молекул кислорода или комплексов  $O_2-O_2$  [5,35]. В работе [5] отмечается, что тушение комплексов было вдвое быстрее, чем одиночных возбужденных молекул кислорода.

## Заключение

В результате выполненного исследования фосфоресценции жидкого кислорода при его возбуждении на кооперативных переходах молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$  с применением в качестве источников прямого оптического возбуждения светодиодных матриц с излучением в ближней УФ и видимой областях спектра с длинами волн, частично или полностью совпадающими с линиями поглощения молекулярных комплексов, показано, что наблюдаемая спектральная зависимость фосфоресценции синглетного кислорода тесно коррелирует со спектральными профилями поглощения комплексов  $O_2-O_2$ . Отмечается существенное отличие этой спектральной зависимости от аналогичной спектральной зависимости фосфоресценции синглетного кислорода при прямом оптическом возбуждении кислорода в органических растворителях и в сорбированном состоянии на поверхности адсорбента.

Наблюдаемые батохромные сдвиги максимумов фосфоресценции синглетного кислорода относительно положения мономолекулярных переходов кислорода подтверждают, что они связаны в основном с излучением молекулярных комплексов  $O_2-O_2$ .

Приведено сравнение эффективности наблюдаемой фосфоресценции жидкого кислорода при его возбуждении светодиодными матрицами с фосфоресценцией синглетного кислорода в органических растворителях при аналогичных условиях оптического возбуждения.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Matheson I.B.C., Lee J., Yamanashi B.S., Wolbarsht M.L. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. N 3. P. 355.
- [2] Eisenberg W.C., Snelson A., Butler R., Taylor K., Murray R.U. // J. Photochemistry. 1984. V. 25. N 2-4. P. 439.
- [3] Furui E., Akai N., Ida A., Kawai A., Shibuya K. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 471. P. 45.
- [4] Trushina A.P., Goldort V.G., Kochubei S.A., Baklanov A.V. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 485. P. 11.
- [5] Huestis D.L., Black G., Edelstein S.A., Sharpless R.L. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4471.
- [6] Protz R., Maier M. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 11. P. 5464.
- [7] Yamagishi A., Ohta T., Konno J., Inaba H. // J. Opt. Soc. Am. 1981. V. 71. N 10. P. 1197.
- [8] Zhe S., Hui L., Canhua Z., Jinbo L., Xianglong C., Shu H., Baodong G., Dongjian Z., Dong L., Jingwei G., Yuqi J. // Proc. SPIE. 2015. V. 9255. P. 925529.
- [9] Дуанов-Клоков В.И. // Опт. и спектр. 1966. Т. 20. N 6. С. 954.
- [10] Cooper P.D., Johnson R.E., Quickenden T.I. // Planetary and Space Science. 2003. V. 51. P. 183.
- [11] Jockusch S., Turro N.J., Thompson E.K. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 235.
- [12] Krasnovsky A.A., Jr., Drozdova N.N., Ivanov A.V., Ambarzumian R.V. // Biochemistry (Moscow). 2003. V. 68. N 9. P. 963.
- [13] Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. // Опт. и спектр. 2012. Т. 113. № 1. С. 594; Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. // Opt. Spectrosc. 2012. V. 113. N 1. P. 57-62.
- [14] Багров И.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 4. С. 609; Багров И.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. N 4. P. 567-574.
- [15] Krasnovsky A.A., Jr., Kozlov A.S. // Biophysics (Moscow). 2014. V. 59. N 2. P. 199.
- [16] Bregnhøj M., Blázquez-Castro A., Westberg M., Breitenbach T., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. N 17. P. 5422.
- [17] Киселев В.М., Кисляков И.М., Багров И.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 6. С. 916; Киселев В.М., Кисляков И.М., Багров И.В. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 6. P. 859.
- [18] Dianov-Klokov V.I. // Opt. Spectrosc. 1959. V. 6. P. 290.
- [19] Pibiri I., Buscemi S., Piccionello A.P., Pace A. // Chem. Photochem. 2018. V. 2. N 7. P. 535.
- [20] Spüler R., Berns M.W. // J. Biomedical Optics. 2014. V. 19(3). P. 038001.
- [21] Разумовский С.Д. Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979.
- [22] Blázquez-Castro A. // Redox Biology. 2017. V. 13. P. 39.
- [23] Гуринович Г.П. // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 3. С. 403.
- [24] Greenblatt G.D., Orlando J.J., Burkholder J.B., Ravishankara A.R. // J. Geophysical Res. 1990. V. 95. ND11. P. 18577.
- [25] Jockusch S., Turro N.J., Thompson E.K., Gouterman M., Callis J.B., et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 235.
- [26] Novick S.E., Broida H.P. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 12. P. 5975.
- [27] Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 4. С. 545; Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 4. P. 520.
- [28] Минаев Б.Ф. // Изв. вузов. Сер. Физ. 1978. № 9. С. 115.
- [29] Минаев Б.Ф. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. В. 6. С. 1238.
- [30] Scurlock R.D., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4599.
- [31] Schmidt R., Afshari E. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4377.

- [32] *Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1993. V. 284. P. 1.
- [33] *Минаев Б.Ф.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. N 11. С. 1059.
- [34] *Bregnhøj M., Westberg M., Minaev B.F., Ogilby P.R.* // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. N 8. P. 1920.
- [35] *Kumar A., Rajesh R., Singhal G., Tyagi R.K.* // Appl. Phys. B. 2007. V. 89. P. 385.