

02

## Фосфоресценция кислорода при возбуждении на длине волны 765 nm

© В.М. Киселев, И.В. Багров, А.С. Гренишин

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kiselevvm21@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

В окончательной редакции 18.08.2020 г.

Принята к публикации 01.12.2020 г.

Проведено исследование фосфоресценции кислорода в жидкой фазе и в растворе в тетрахлорметане при возбуждении его на длине волны 765 nm с применением в качестве источника прямого оптического возбуждения светодиодной матрицы. Дано сравнение наблюдаемой эффективности фосфоресценции кислорода на длине волны 1270 nm при возбуждении его на длине волны 765 nm с возбуждением его на других длинах волн, частично или полностью совпадающих с линиями поглощения молекулярных комплексов кислорода.

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

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50776.218-20

### Введение

Прямое оптическое возбуждение молекулярного кислорода может происходить как на одиночных молекулярных переходах, так и на кооперативных парных молекулярных переходах с участием комплексов  $O_2-O_2$  и комплексов молекул кислорода с внешним окружением. 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 кислорода. В частности, в работе [18] было показано, что эффективную генерацию синглетного кислорода можно получить при прямом возбуждении жидкого кислорода на кооперативных переходах молекулярных комплексов кислорода  $O_2-O_2$  с применением светодиодных источников возбуждения в видимой области спектра. Непосредственный интерес представляет и прямое возбуждение кислорода в инфракрасном диапазоне с поглощением излучения оптической накачки на длине волны 765 nm, соответствующей переходу  $^3\Sigma_g^- - ^1\Sigma_g^+$ . Тем более что для этой длины волны наряду с лазерными источниками излучения уже созданы эффективные светодиодные источники излучения. А, кроме того, длина волны 765 nm попадает в так называемое „биологическое окно“, где биологические ткани минимально поглощают, что весьма актуально для облучения опухолевых клеток в фотодинамической терапии [16,19]. Хотя коэффициенты поглощения для этого перехода в кислороде относительно малы [10,11], тем не менее достаточное количество кислорода в состоянии  $^1\Delta_g$  может быть получено при этом для широкого круга применений, учитывая, что состояние  $^1\Sigma_g^+$  очень быстро распадается с переходом в  $^1\Delta_g$  [20–22].

В настоящей работе дано сравнение наблюдаемой эффективности фосфоресценции жидкого кислорода на длине волны 1270 nm при возбуждении его на длине волны 765 nm с возбуждением его на других длинах волн, частично или полностью совпадающих с линиями поглощения молекулярных комплексов кислорода.

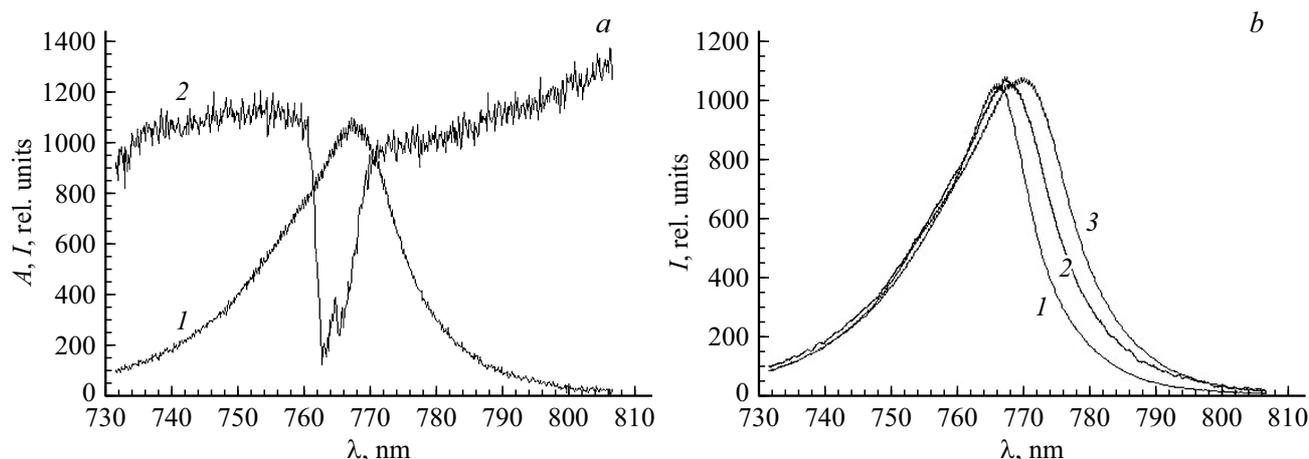
### Материалы и методика эксперимента

При проведении исследований, как и в работе [18], жидкий кислород находился в кварцевой кювете, охлаждаемой жидким азотом. Внутренний диаметр кюветы 36 mm, длина 50 mm. Раствор тетрахлорметана с максимально возможной степенью чистоты, реализуемой путем двукратной перегонки исходного образца марки ОСЧ, был выбран исходя из высокой растворимости в нем молекулярного кислорода (концентрация при атмосферном давлении воздуха и температуре 295 K равна  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [20], а также из-за достаточно большого времени жизни синглетного кислорода в этом растворителе, составляющем 50–60 ms [23–25].

В качестве источников оптического возбуждения жидкого кислорода использовались светодиодные матрицы (26 × 26 mm) серии HPR40E с длинами волн излучения, представленными в таблице. Подводимая электрическая мощность для всех светодиодных матриц одинакова

Параметры излучения светодиодных матриц

$\lambda_m$ , nm	370	405	480	525	600	625	765
$P$ , W/cm <sup>2</sup>	0.35	1.0	1.8	0.60	1.0	1.0	1.6



**Рис. 1.** Спектр излучения светодиодной матрицы (1) и профиль поглощения кислорода (2) в спектральном диапазоне  $\lambda_m = 765$  nm (a) и изменение спектрального профиля излучения светодиодной матрицы при варьировании подводимой электрической мощности (b). Пояснения в тексте.

и равна 100 W. Для матриц с  $\lambda_m = 370, 405, 465, 525, 625$  и  $765$  nm  $\Delta\lambda_{0,5} \approx 20$  nm, а для матрицы с  $\lambda_m = 600$  nm  $\Delta\lambda_{0,5} = 70$  nm [18]. Измерение непрерывной мощности излучения светодиодных источников производилось измерителем мощности излучения Coherent-Moletron PS-10. Спектральный профиль излучения светодиодных матриц регистрировался с использованием спектрометра M266.

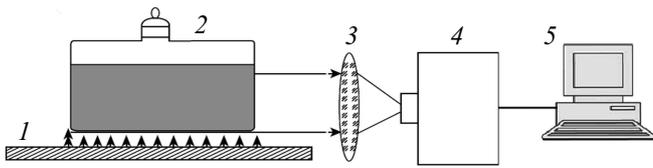
Спектр излучения светодиодной матрицы для  $\lambda_m = 765$  nm одновременно с профилем поглощения кислорода в этом спектральном диапазоне представлен на рис. 1, a. На рис. 1, b показано изменение спектрального профиля излучения светодиодной матрицы при варьировании подводимой электрической мощности, точнее тока электрического питания. Максимумы спектральных профилей на рис. 1, b приведены к единой величине для удобства наблюдения их сдвига по спектру с ростом тока электрического питания. Соответствующие амплитуды максимумов равны:  $I_m = 450$  rel. units при токе 70 mA (кривая 1),  $I_m = 1110$  rel. units при токе 1 A (кривая 2),  $I_m = 2800$  rel. units при токе 2.8 A (кривая 3).

Основным методом при испытаниях на наработку синглетного кислорода был метод регистрации фосфоресценции синглетного кислорода в ИК области спектра на переходе  ${}^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g^-$  ( $\lambda_m = 1270$  nm). Для регистрации фосфоресценции синглетного кислорода в ИК области спектра использовался выпускаемый фирмой „СОЛАР Лазерные Системы“ (Беларусь) ИК спектрометр SDH\_IV с приемной InGaAs-линейкой фирмы Хамаматсу (Япония). Схема эксперимента представлена на рис. 2. Наблюдение фосфоресценции синглетного кислорода для раствора ведется из объема колбы ( $V = 25$  ml), установленной на поверхности светодиодной матрицы.

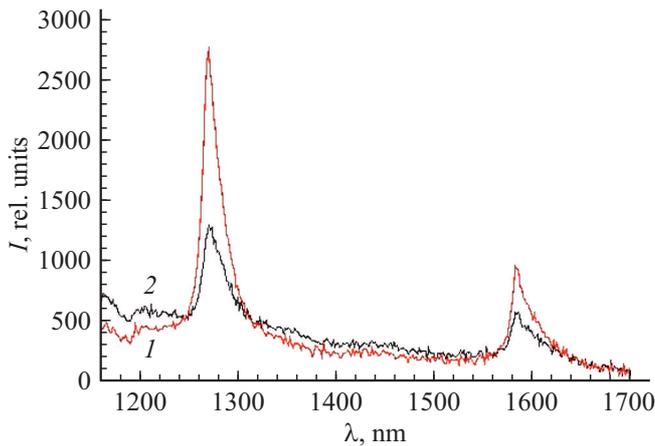
## Результаты эксперимента и их обсуждение

Основное внимание при регистрации фосфоресценции синглетного кислорода было сосредоточено в основном на длине волны 1270 nm, которая наиболее наглядно иллюстрирует эффективность генерации синглетного кислорода. При этом для жидкого кислорода более низкая эффективность генерации синглетного кислорода при возбуждении на  $\lambda_m = 765$  nm по сравнению с длиной волны 625 nm была ожидаемой [9–11] с учетом спектральной зависимости поглощения молекулярного кислорода в жидком состоянии. Соответствующее соотношение между максимумами фосфоресценции жидкого кислорода на длинах волн 1270 и 1586 nm при возбуждении на  $\lambda_m = 625$  nm и  $\lambda_m = 765$  nm представлено на рис. 3, которое качественно коррелирует с максимумами поглощения жидкого кислорода на этих длинах волн [9–11]. При возбуждении жидкого кислорода на других длинах волн с применением светодиодных матриц, представленных в таблице, результаты практически идентичны результатам, приведенным в работе [18].

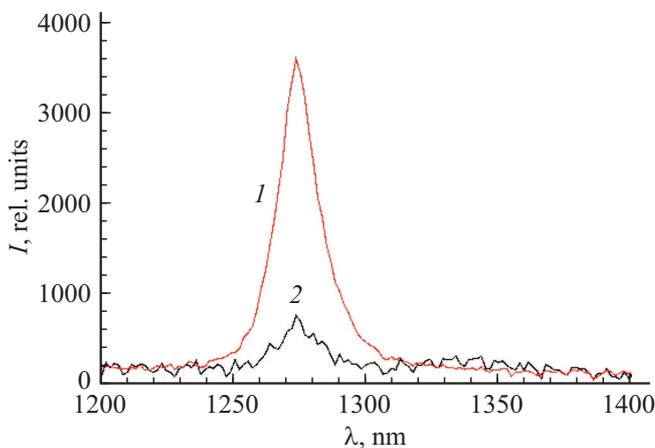
При прямом оптическом возбуждении кислорода в растворе тетрахлорметана результат оказался несколько неожиданным с учетом соответствующих соотношений спектральных максимумов поглощения кислорода в условиях внешнего окружения (с молекулами газа, растворителя или адсорбента) [13,26,27]. В этом случае, как известно [28–33], на интенсивность фосфоресценции синглетного кислорода преимущественное влияние оказывает спин-орбитальное взаимодействие молекулы кислорода с ее внешним окружением. И при этом величина поглощения кислорода или, точнее, комплексов кислорода с внешним окружением на длине волны 765 nm, как правило, несколько выше, чем, например, на  $\lambda_m = 625$  nm [13,26,27]. Образование этих комплексов,



**Рис. 2.** Схема эксперимента: 1 — светодиодная матрица, 2 — колба с раствором, 3 — линза, 4 — спектрометр, 5 — компьютер.



**Рис. 3.** Фосфоресценция жидкого кислорода на  $\lambda = 1270$  нм и  $1586$  нм при возбуждении на  $\lambda_m = 625$  нм (1) и  $\lambda_m = 765$  нм (2).



**Рис. 4.** Фосфоресценция синглетного кислорода в тетрахлорметане на длине волны  $1270$  нм при возбуждении на  $\lambda_m = 625$  нм (1) и  $\lambda_m = 765$  нм (2).

как уже отмечалось в работе [18], влияет и на формирование спектрального профиля поглощения, индуцированного столкновениями с внешним окружением [21].

Полученное в эксперименте соотношение между максимумами фосфоресценции кислорода в тетрахлорметане на длине волны  $1270$  нм при возбуждении на  $\lambda_m = 625$  нм и  $\lambda_m = 765$  нм представлено на рис. 4. Плотности мощности излучения светодиодных матриц

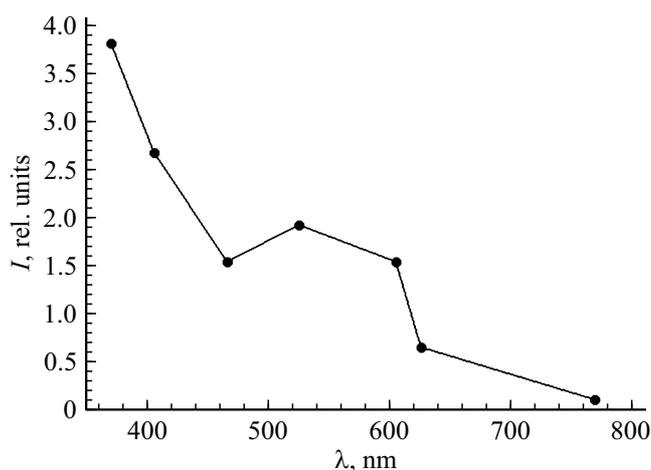
указаны в таблице. Даже при более высокой плотности мощности излучения на  $\lambda_m = 765$  нм интенсивность фосфоресценции синглетного кислорода при этих условиях заметно ниже.

Результаты измерения интенсивности фосфоресценции синглетного кислорода в тетрахлорметане с применением для прямого оптического возбуждения всего указанного в таблице набора светодиодных матриц приведены на рис. 5. На рисунке показаны значения интенсивностей в максимуме спектрального профиля фосфоресценции кислорода, отнесенные к плотности мощности светового потока на выходе конкретной светодиодной матрицы.

Характер этой зависимости для светодиодных матриц с  $\lambda_m = 370, 405, 465, 525, 600$  и  $625$  нм практически повторяет результаты, представленные ранее в работе [17]. И лишь для  $\lambda_m = 765$  нм получен несколько неожиданный результат. Однако этот результат надежно воспроизводится.

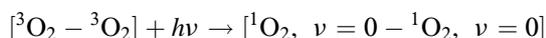
Кстати, в работе [34] по измерению фосфоресценции кислорода в тетрахлорметане при прямом возбуждении на длинах волн  $628$  и  $765$  нм приведен полностью противоположный результат с эффективной фосфоресценцией кислорода при возбуждении на  $765$  нм и с пренебрежимо низкой фосфоресценцией кислорода при возбуждении на длине волны  $628$  нм. При этом дана ссылка на работу [14] с утверждением, что в ней при возбуждении кислорода в  $CCl_4$  на  $\lambda_m = 630$  нм также наблюдался чрезвычайно слабый сигнал фосфоресценции, что не совсем точно соответствует действительности. Это хорошо видно также и на рис. 4, где сигнал фосфоресценции кислорода при возбуждении на  $\lambda_m = 625$  нм никак нельзя назвать пренебрежимо малым. Сигнал фосфоресценции кислорода при возбуждении на  $\lambda_m = 765$  нм в условиях нашего эксперимента был, конечно, меньше, чем при красной длине волны, но он отчетливо регистрировался, и его тоже нельзя отнести к пренебрежимо малым. Он, как минимум, на порядок превышает уровень шума при регистрации (рис. 4).

При сопоставлении результатов, полученных в настоящей работе, с результатами работы [34] в целом следует отметить очень качественную корреляцию наших результатов с результатами по наработке синглетного кислорода, полученными в работе [34] с применением метода химических ловушек. Соотношение по эффективности наработки синглетного кислорода с прямым возбуждением на длинах волн  $630$  и  $765$  нм, полученное с применением метода химических ловушек [34], практически точно такое же, как в настоящей работе, где эффективность наработки синглетного кислорода определяется по интенсивности фосфоресценции синглетного кислорода на длине волны  $1270$  нм. В связи с этим результат, иллюстрируемый на рис. 5, надо, по видимому, признать в качестве реально существующего факта. Этот результат никак не принижает эффективность возбуждения кислорода на длине волны  $765$  нм, которая успешно наблюдалась в ряде работ [16,35].



**Рис. 5.** Спектральная зависимость фосфоресценции кислорода в тетрахлорметане при прямом возбуждении непрерывным излучением светодиодных матриц.

Он лишь показывает, что на красной длине волны (625–630 nm) эффективность возбуждения кислорода в жидком состоянии и в растворе в тетрахлорметане заметно выше, чем на длине волны 765 nm. Возможно, это частично связано с тем, что димольное поглощение фотона на длине волны 630 nm способствует, как известно, двойному переходу



с образованием двух возбужденных молекул кислорода [20,22].

## Заключение

В результате выполненного исследования фосфоресценции кислорода в жидкой фазе и в растворе в тетрахлорметане при возбуждении его на длине волны 765 nm показано, что эффективность возбуждения кислорода на длине волны 765 nm в жидкой фазе и в растворе в тетрахлорметане заметно ниже, чем на красной длине волны. Возможным объяснением этого факта может быть, по-видимому, димольный механизм поглощения кислорода на длине волны 630 nm с образованием двух возбужденных молекул кислорода при поглощении одного кванта излучения оптического возбуждения. При сопоставимых сечениях поглощения комплексов кислорода на этих двух длинах волн (630 и 765 nm) с небольшим превышением на  $\lambda = 765$  nm [13,26] этот механизм может оказаться решающим.

Более высокая эффективность возбуждения кислорода на длине волны 630 nm по сравнению с 765 nm, показанная в настоящей работе, может оказаться полезной для фотодинамической терапии, так как применение красного источника света более удобно. Он виден, также попадает в так называемое „биологическое окно“ и

более эффективен при применении, как показано выше. Для красной длины разработаны эффективные источники излучения — как лазерные, так и светодиодные, которые находят широкое применение в медицинской практике.

В заключение можно отметить, что для апробации результатов по наработке синглетного кислорода, полученных с применением метода регистрации фосфоресценции синглетного кислорода на длине волны 1270 nm, авторами были выполнены измерения с регистрацией наработки синглетного кислорода с применением так называемых химических ловушек. Опыты по наработке синглетного кислорода проводились с раствором этилового спирта, в котором в качестве ловушки был растворен L-триптофан (альфа-аминокислота). Время облучения кювет с раствором было 30 min, так как эффективность наработки синглетного кислорода в этиловом спирте при прямом возбуждении кислорода много ниже, чем в тетрахлорметане. Проведенные эксперименты с применением метода химических ловушек подтвердили полученные выше результаты с применением метода регистрации фосфоресценции синглетного кислорода на длине волны 1270 nm. Нарботка синглетного кислорода с красным светодиодом была выше, хотя и не в такой степени, как с регистрацией фосфоресценции синглетного кислорода на длине волны 1270 nm.

## 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] Furai 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 (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] Dianov-Klokov V.I. // Opt. Spectrosc. 1966. V. 20. N 6. P. 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., Ambartzumian 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; Bagrov I.V., Belousova I.M., Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Sosnov E.N. // 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; Bagrov I.V., Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Sosnov E.N. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. N 4. P. 567–574.
- [15] Krasnovsky A.A.Jr., Kozlov A.S. // Biophysics (Moscow). 2014. V. 59 (2). P. 199.
- [16] Bregnhøj M., Blázquez-Castro A., Westberg M., Breitenbach T., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119 (17). P. 5422.
- [17] Киселев В.М., Кисляков И.М., Багров И.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 6. С. 916; Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Bagrov I.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 6. P. 859.
- [18] Багров И.В., Гоголева Н.Г., Гренишин А.С., Киселев В.М. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 1. С. 58; Bagrov I.V., Gogoleva N.G., Grenishin A.S., Kiselev V.M. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. N 1. P. 57.
- [19] Pibiri I., Buscemi S., Piccionello A.P., Pace A. // ChemPhotoChem. 2018. V. 2. N 7. P. 535. doi 10.1002/cptc.201800076.
- [20] Разумовский С.Д. Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979.
- [21] Bregnhøj M., Westberg M., Minaev B.F., Ogilby P.R. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. N 8. P. 1920.
- [22] Blázquez-Castro A. // Redox Biol. 2017. V. 13. P. 39.
- [23] Schweitzer C., Schmidt R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1685.
- [24] Багров И.В., Белоусова И.М. и др. // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. № 1. С. 8; Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. // Opt. Spectrosc. 2007. V. 102. N 1. P. 8.
- [25] Багров И.В., Белоусова И.М., Гренишин А.С. и др. // Квант. электрон. 2008. Т. 38. С. 286; Bagrov I.V., Belousova I.M., Grenishin A.S. et al. // Quantum Electronics. 2008. V. 3. P. 280.
- [26] Гуринович Г.П. // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 3. С. 403.
- [27] Greenblatt G.D., Orlando J.J., Burkholder J.B., Ravishankara A.R. // J. Geophys. Research. 1990. V. 95. P. 18.
- [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; Minaev B.F. // Opt. Spectrosc. 1985. V. 58. N 6. P. 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. № 11. С. 1059.
- [34] Красновский А.А., Козлов А.С., Бендиткис А.С. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12 (2). С. 71; Krasnovsky A.A., Kozlov A.S., Benditkis A.S. // Macroheterocycles. 2019. V. 12 (2). P. 171.
- [35] Krasnovsky A.A., Kryukov I.V., Sharkov A.V. // Proc. SPIE. 2007. V. 6535. P. 65351Q.