

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КИНЕТИКА ПОЛЯРИЗАЦИИ  
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК Zn-ПОРФИРИНОВН. Н. Яцков<sup>a</sup>, В. В. Апанасович<sup>a\*</sup>, Р. Б. М. Кухорст<sup>b</sup>, А. ван Хук<sup>b</sup>, Т. Й. Схафсма<sup>b</sup>

УДК 535.37

<sup>a</sup> Белорусский государственный университет,  
220050, Минск, просп. Ф. Скорины, 4; e-mail: apanasovich@bsu.by<sup>b</sup> Вагенингенский университет, Нидерланды

(Поступила 3 апреля 2002)

Исследованы фотофизические свойства тонких пленок Zn-монопиридилтрифенилпорфирина (Zn(4-Py)TrPP), полученных методом центрифугирования на кварцевой пленочной подложке. Результаты анализа измеренных спектров возбуждения и люминесценции, а также кинетических кривых деполаризации флуоресценции (по мере затухания) пленок Zn(4-Py)TrPP позволяют сделать вывод о том, что Zn-мезо-монопиридилпорфирины самоорганизуются в агрегаты. Наиболее вероятным агрегатом Zn-мезо-монопиридилпорфирина представляется симметричный замкнутый тетрамер [Zn(4-Py)TrPP]<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** тонкая пленка Zn-монопиридилтрифенилпорфирина, затухание анизотропии флуоресценции, перенос энергии электронного возбуждения, тетрамер Zn-порфиринов.

*Photophysical properties of thin films of Zn-monopyridyltriphenylporphyrin (Zn(4-Py)TrPP) obtained by the method of centrifugation on a quartz film substrate were investigated. The results of the analysis of the measured excitation and luminescence spectra and also of the kinetic curves of fluorescence depolarization (on decay) of the Zn(4-Py)TrPP films allow the conclusion that Zn-meso-monopyridylporphyrins are self-organized into aggregates. The symmetric cycled tetramer ([Zn(4-Py)TrPP]<sub>4</sub>) seems to be the most probable aggregate of Zn-meso-monopyridylporphyrin.*

**Keywords:** thin film of Zn-monopyridyltriphenylporphyrin, fluorescence anisotropy decay, electronic excitation energy transfer, tetramer of Zn-porphyrins.

**Введение.** Трансформация и последующая биологическая утилизация солнечной энергии растениями — уникальный пример эффективного использования естественных природных ресурсов. В современном промышленном производстве фотопреобразующих приборов подобный механизм может быть технологически реализован с использованием материалов на основе неорганических химических соединений. В то же время применение органических синтетических элементов ограничено по ряду причин, связанных прежде всего с нестабильностью и температурной неустойчивостью органических соединений. Однако органические материалы имеют ряд существенных преимуществ: экономичность, низкую себестоимость, разнообразие дизайна, естественный характер преобразования энергии. Известно (см. обзор в [1]), что оптимальная органическая светопреобразующая система может быть реализована в виде ультратонкой твердотельной пленки. В настоящее время большое количество образцов ультратонких светопоглощающих пленок изготавливается с использованием порфиринов или их металлокомплексов. (О свойствах этих веществ см., например, [2, 3].)

Модельные фотосинтетические системы на основе пленок самоорганизующихся порфириновых комплексов демонстрируют новые оптоэлектронные свойства и являются предметом интенсивных исследований [4—6]. Основная проблема разработки и практической реализации тонких пленок связана с малой изученностью фотофизических свойств порфириновых комплексов и их агрегатов, которые в большинстве случаев существенно отличаются от свойств, присущих им в жидких растворах. В настоящей работе представлены новые результаты качественного анализа фотофизических свойств тонких твердотельных пленок на примере Zn(4-Py)TrPP (рис. 1, а). Работа является продолжением серии публикаций по исследованию тонких пленок Zn-порфиринов [7—12].

## ELECTRONIC SPECTRA AND FLUORESCENCE POLARIZATION KINETICS OF THIN Zn-PORPHYRIN FILMS

M. M. Yatskou<sup>a</sup>, V. V. Apanasovich<sup>a\*</sup>, R. B. M. Koehorst<sup>b</sup>, A. van Hoek<sup>b</sup>, and T. J. Schaafsma<sup>b\*</sup> (<sup>a</sup> Belarusian State University, 4 F. Skorina Ave., Minsk, 220050, Belarus; e-mail: apanasovich@bsu.by; <sup>b</sup> Wageningen University, the Netherlands)

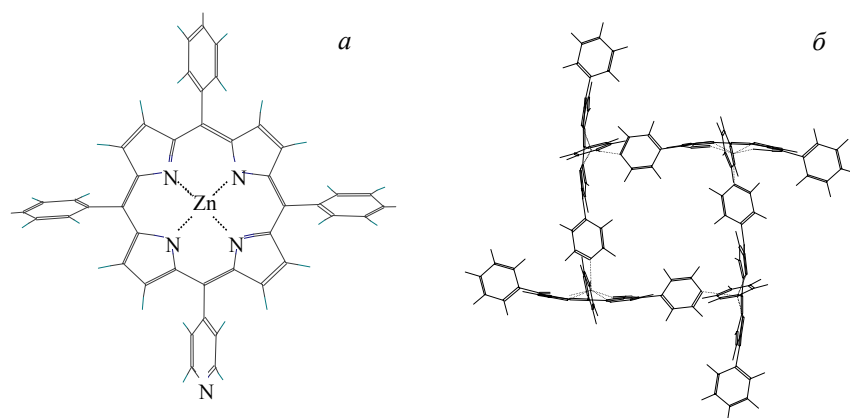


Рис. 1. Структура молекулы Zn(4-Py)TrPP (а) и ее агрегата [Zn(4-Py)TrPP]<sub>4</sub> (б)

Известно [13—17], что молекулы Zn(4-Py)TrPP в охлажденных растворах образуют структурные молекулярные агрегаты, в частности [Zn(4-Py)TrPP]<sub>4</sub> (рис. 1, б). В этом случае в оптических спектрах Zn-порфиринов наблюдается смещение/расщепление полос поглощения и люминесценции, время жизни основного возбужденного состояния уменьшается, люминесценция деполаризована из-за синглет-синглетного переноса энергии электронного возбуждения в тетрамере [16, 17]. Агрегаты на основе [Zn(4-Py)TrPP]<sub>4</sub> обладают уникальными свойствами самоорганизующейся молекулярной системы трансформации энергии и в перспективе могли бы успешно использоваться в системах сбора и преобразования солнечной энергии. Поэтому значительный интерес представляют синтез тонких пленок Zn(4-Py)TrPP и изучение фотофизических свойств самоорганизующихся агрегатов Zn-порфиринов. В данной работе приведены результаты измерений спектров возбуждения и люминесценции, кинетических кривых деполаризации флуоресценции тонких пленок Zn(4-Py)TrPP по мере затухания. Физические эксперименты выполнены с целью исследования возможных форм агрегации Zn-порфириновых молекул. Анализ экспериментальных данных направлен на выявление особенностей фотофизических свойств агрегатов порфиринов и процессов переноса энергии электронного возбуждения в них.

**Материалы и методы.** Порфирины и их цинковые комплексы синтезированы по методикам, описанным ранее [9]. Образцы тонких пленок Zn-порфиринов (15×15×1 мм) готовились методом центрифугирования с нанесением на кварцевые стекла растворов  $(0.2\text{—}5.0) \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Py)TrPP в перегнанном над натрием толуоле и тетрагидрофуране (ТГФ). Оцененная толщина напыленного слоя  $\approx 100$  нм. Для исследования межагрегатного переноса энергии использовались дополнительные образцы пленок, полученные из раствора  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М Zn-монопиридилтриоктилосифенилпорфирина (Zn(4-Py)TrOOPP) в ТГФ. Молекулы Zn(4-Py)TrOOPP имеют “хвостобразные” октилосифенильные заместители (O—(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>—CH<sub>3</sub>), препятствующие тесному сближению агрегатов Zn(4-Py)TrOOPP, что замедляет межагрегатный перенос энергии. Таким образом, пленки Zn(4-Py)TrOOPP рассматривались как эталонные образцы для определения характеристик переноса энергии между отдельными агрегатами Zn-порфиринов. Для сравнения оптических свойств агрегатов и мономеров порфиринов использовались пленки Zn-тетрафенилпорфирина (ZnTRP), полученные из раствора  $5.0 \cdot 10^{-5}$  М ZnTRP в толуоле.

Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{рег}} = 675$  нм) и испускания ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) люминесценции пленок Zn-порфиринов измерены при комнатной температуре с использованием спектролюминометра Perkin Elmer LS5.

Кривые затухания вертикально и горизонтально поляризованных компонент флуоресценции пленок, полученных из растворов  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Py)TrPP в толуоле и  $5 \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Py)TrPP/Zn(4-Py)TrOOPP в ТГФ, измерены методом одноквантовой регистрации, техника которого подробно изложена в [1]. Для возбуждения и регистрации кинетики затухания флуоресценции выбраны длины волн 440 и 665 нм. Несмотря на то что измерения проведены на пределе системы детектирования для исследуемых образцов ( $\lambda_{\text{рег}} = 665$  нм), зарегистрированные интенсивности затухания флуоресценции пленок получены с допустимым значением экспериментальной погрешности. Интенсивности затухания флуоресценции пленок регистрировались при комнатной температуре. Число каналов регистрации 4096, ширина канала регистрации 2.85 пс.

Анализ экспериментальных данных выполнен с использованием программы “Fluorescence Data Processor” [18].

**Анализ спектров возбуждения и испускания люминесценции пленок Zn-порфиринов.** Спектры возбуждения и испускания люминесценции образцов пленок показаны на рис. 2. Оптические спектры пленок мономеров ZnTRP структурно идентичны спектрам растворов мономеров в толуоле [9, 16]. Однако полоса Core (Soret) и Q-полосы уширены и смещены в длинноволновую область. Наблюдаемые смещения

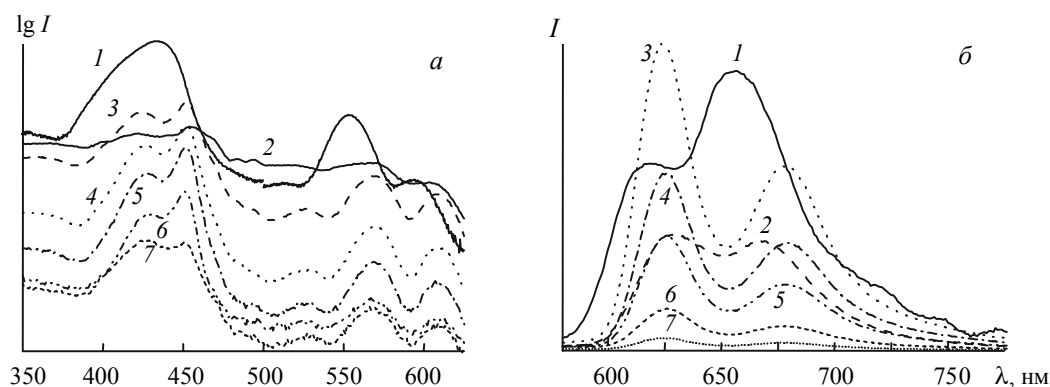


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и испускания (б) люминесценции пленок, полученных из растворов: 1 —  $1.0 \cdot 10^{-5}$  М ZnTPP в толуоле; 2 —  $5.0 \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Py)TrPP в ТГФ; 3—7 —  $2.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $0.6 \cdot 10^{-5}$ ,  $0.3 \cdot 10^{-5}$  и  $0.1 \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Py)TrPP в толуоле

и уширения полосы *Sore* и *Q*-полос мономеров ZnTPP обусловлены влиянием твердотельного окружения. Аналогично оптические спектры пленок Zn(4-Py)TrPP по форме напоминают спектры Zn(4-Py)TrPP в охлажденном растворе толуола (при 10 °С) [9, 16], форма которых при увеличении концентрации Zn(4-Py)TrPP остается неизменной. Дополнительных смещений или расщеплений полос в спектрах пленок Zn(4-Py)TrPP не обнаружено. Так же как и для пленок ZnTPP, в спектрах пленок Zn(4-Py)TrPP наблюдаются длинноволновое смещение и уширение полосы *Sore* и *Q*-полос, что связано со свойствами твердотельной среды. Спектры пленок Zn-порфиринов, полученных из растворов в ТГФ, существенно не отличаются от спектров пленок порфиринов из растворов в толуоле. Учитывая подобие спектров образцов пленок и растворов, можно предположить, что возможный самоорганизующийся агрегат Zn-мезо-монопиридилпорфирина — это симметричный замкнутый тетрамер (рис. 1, б).

**Обсуждение результатов анализа кинетики затухания поляризованных компонент флуоресценции пленок Zn-порфиринов.** Кривые затухания флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP/Zn(4-Py)TrOOPP аппроксимированы двухэкспоненциальной моделью. Экспоненциальные компоненты флуоресценции имеют параметры  $\tau_1 = 40 \pm 10$  пс и  $\tau_2 = 500 \pm 50$  пс с 92 и 8 %-ным относительным интегральным вкладом в интенсивность испускания соответственно. Среднее время затухания флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP ( $\langle \tau \rangle \approx 280$  пс) значительно меньше времени затухания флуоресценции Zn(4-Py)TrPP в органических растворах ( $\tau \approx 1500$  пс) [17]. Уменьшение времени затухания обусловлено падением квантового выхода флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP. Однако тушение флуоресценции пленок Zn-порфиринов может быть результатом содержания небольшого неустраняемого количества H<sub>2</sub>(4-Py)TrPP в исходных растворах (до 0.3—0.5 % от общей концентрации порфиринов), что особенно характерно для пленок [11]. Константа скорости переноса энергии для донорно-акцепторных пар Zn(4-Py)TrPP—H<sub>2</sub>(4-Py)TrPP значительно превышает константу скорости переноса для пар Zn(4-Py)TrPP—Zn(4-Py)TrPP, что может быть обусловлено наличием прямого необратимого переноса энергии с возбужденного Zn(4-Py)TrPP на невозбужденный H<sub>2</sub>(4-Py)TrPP. Такой необратимый перенос энергии приводит к тушению флуоресценции, но не изменяет поляризации флуоресценции пленок Zn(4-Py)TrPP [19]. Модельное описание физических процессов в системе пленок Zn/H<sub>2</sub>-порфиринов приведено в [1, 11]. В представленной работе для исследования структуры и фотофизических свойств пленок порфириновых агрегатов используются кинетические кривые затухания анизотропии флуоресценции [12].

Т а б л и ц а 1. Параметры кинетики затухания анизотропии флуоресценции\* пленок Zn(4-Py)TrPP/Zn(4-Py)TrOOPP

Образец	Zn(4-Py)TrPP		Zn(4-Py)TrOOPP
Растворитель	Толуол	ТГФ	ТГФ
$\beta$	0.14 [0.11; 0.18]	0.28 [0.16; 0.42]	0.06 [0.05; 0.07]
$\phi$ , пс	25 [21; 32]	10 [5; 13]	18 [14; 26]

П р и м е ч а н и е. Пленки получены из растворов Zn(4-Py)TrPP ( $2 \cdot 10^{-5}$  М) в толуоле и ТГФ; в квадратных скобках — оценка 95 %-го доверительного интервала.

\*  $r(\beta, \phi, t) = \beta \exp(-t/\phi)$ , где  $\beta$  — анизотропия в момент времени  $t = 0$ ;  $\phi$  — время затухания анизотропии флуоресценции.

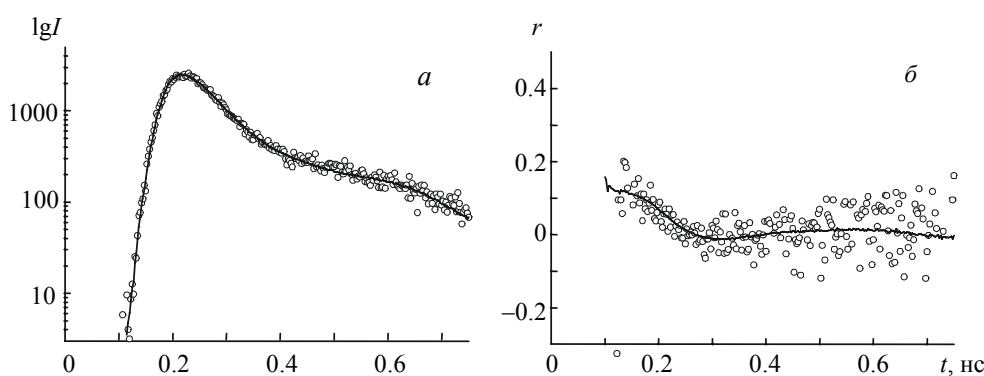


Рис. 3. Интенсивности затухания флуоресценции (а) и анизотропии флуоресценции (б) пленок, полученных из раствора  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М Zn(4-Пу)ТрРР в толуоле ( $\lambda_{\text{возб}} = 440$  нм,  $\lambda_{\text{рег}} = 665$  нм); сплошная линия — теоретическая кривая

Кривые затухания анизотропии флуоресценции пленок Zn(4-Пу)ТрРР/Zn(4-Пу)ТрООРР удовлетворительно аппроксимированы одноэкспоненциальной моделью с параметрами, представленными в табл. 1 (рис. 3, б). Из анализа экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Флуоресценция пленок Zn-порфиринов деполаризуется при затухании, что указывает на наличие процессов переноса энергии электронного возбуждения в данной системе. В отсутствие процессов переноса энергии анизотропия флуоресценции пленок Zn-порфиринов стационарна и имеет значение 0.1, характерное для мономеров ZnТРР в растворах в момент времени  $t = 0$  [16, 17, 20, 21].

2. Экспериментальная константа скорости деполаризации флуоресценции  $10\text{--}25$  пс $^{-1}$  близка к константе скорости переноса энергии  $26 \pm 4$  пс $^{-1}$  между соседними молекулами [Zn(4-Пу)ТрРР] $_4$  в толуоле [17]. В то же время компонента с “длинным” временем вращательной корреляции ( $\phi_2 > 3$  нс,  $\beta = 0.025$  [17]), наблюдаемая в толуоле, не обнаружена. Отсутствие медленной экспоненциальной составляющей в анизотропии флуоресценции пленок Zn(4-Пу)ТрРР может быть обусловлено несколькими причинами.

*Деформация агрегатов [Zn(4-Пу)ТрРР] $_4$ .* Если агрегаты Zn-мезо-монопиридилпорфирина образуются в форме деформированных [Zn(4-Пу)ТрРР] $_4$ , то изменяется характер молекулярного лигандирования мономеров внутри тетрамера, что при условии наличия процессов миграции энергии возбуждения внутри агрегата приводит к дополнительной деполаризации флуоресценции при затухании. Однако данное предположение противоречит спектрам возбуждения люминесценции, поскольку в них наблюдается расщепление полосы Core, указывающее на взаимно перпендикулярный характер лигандирования.

*Образование полимеров [Zn(4-Пу)ТрРР] $_n$ .* В случае формирования линейных полимерных цепей на основе молекулы Zn-мезо-монопиридилпорфирина [13, 14] миграция энергии электронного возбуждения по полимерной цепи порфиринов приводит к полной деполаризации флуоресценции во времени. Однако оптические спектры линейных полимеров [Zn(4-Пу)ТрРР] $_n$  [13, 14] также противоречат экспериментальным данным, представленным на рис. 2.

*Межагрегатный перенос энергии.* Межагрегатный перенос энергии электронного возбуждения между соседними тетрамерами может вызвать дополнительную деполаризацию флуоресценции во времени. Обоснование отсутствия межагрегатного переноса энергии между соседними тетрамерами приведено ниже (пункт 3).

*Ограниченность системы детектирования.* Техническое объяснение отсутствия “длинной” экспоненциальной компоненты при затухании анизотропии флуоресценции — ограниченность системы детектирования на  $\lambda_{\text{рег}} = 665$  нм. В результате падения квантового выхода флуоресценции пленок Zn(4-Пу)ТрРР компонента с амплитудой 0.025 практически не отделена от сигнала шума на длине волны регистрации 665 нм.

3. Затухание анизотропии флуоресценции пленок Zn(4-Пу)ТрООРР описывается одноэкспоненциальной моделью с параметрами  $\phi = 22$  пс и  $\beta = 0.06$ , которые можно ассоциировать с переносом энергии внутри [Zn(4-Пу)ТрРР] $_4$ . В то же время компонента, отвечающая за межагрегатный перенос энергии, не обнаружена, что позволяет пренебречь межтетрамерным взаимодействием.

Полученная константа скорости деполаризации флуоресценции пленок Zn(4-Пу)ТрРР позволяет оценить константу скорости переноса энергии электронного возбуждения в тетрамере и сравнить с расчетной величиной. Если пренебречь межагрегатными взаимодействиями, то константа скорости деполаризации анизотропии флуоресценции есть мера скорости переноса энергии в [Zn(4-Пу)ТрРР] $_4$ . Если предположить, что замкнутый тетрамер обладает  $C_{4h}$ -симметрией, т. е. порфирины лигандированы перпендикулярно друг другу, то вклад обменного механизма передачи энергии электронного возбуждения [22] пренебрежимо

мал. Тогда константа скорости переноса энергии в  $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ , например, в толуоле, определенная с использованием диполь-дипольного механизма переноса энергии по Фёрстеру [23], составляет  $23 \pm 3 \text{ ps}^{-1}$ . Таким образом, расчетное значение константы практически совпадает с экспериментальной величиной скорости переноса энергии и подтверждает предположение о форме агрегации Zn-порфиринов в виде  $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ .

**Заключение.** Приведены результаты экспериментальных измерений оптических спектров и кинетических кривых деполяризации флуоресценции (по мере затухания) тонких пленок  $\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}$ . На основании анализа экспериментальных данных сделан вывод, что Zn-порфирины самоорганизуются в агрегаты. Наиболее вероятный агрегат Zn-порфиринов — симметричный замкнутый тетрамер  $[\text{Zn}(4\text{-Py})\text{TrPP}]_4$ . Найденная константа скорости деполяризации флуоресценции  $10\text{--}25 \text{ ps}^{-1}$  согласуется с расчетным значением константы скорости переноса энергии в тетрамере  $23 \text{ ps}^{-1}$ , полученным на основе использования теории диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения по Фёрстеру.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору Х. Донкеру (H. Donker, Delft University of Technology, Нидерланды) за ценные замечания и плодотворные дискуссии, способствовавшие значительному улучшению работы.

- [1] **M.M.Yatskou.** Computer Simulation of Energy Relaxation and Transport in Organized Porphyrin Systems, Wageningen (2001)
- [2] **К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин, С.Ф.Шкирман.** Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния, Минск (1985)
- [3] **Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопан.** Металлопорфирины, Москва (1988)
- [4] **T.J.Savenije, R.B.M.Koehorst, T.J.Schaafsma.** Chem. Phys. Lett., **244** (1995) 363—370
- [5] **I.Leray, M.C.Vernières, R.Pansu, C.Bied-Charreton, J.Faure.** Thin Solid Films, **303** (1997) 295—301
- [6] Proceedings of First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-1, 25—30 June, 2000), Dijon, France (2000)
- [7] **J.M.Kroon, R.B.M.Koehorst, M.van Dijk, G.M.Sanders, E.J.R.Sudholter.** J. Mater. Chem., **7** (1997) 615—623
- [8] **H.Kerp, H.Donker, R.B.M.Koehorst, T.J.Schaafsma, E.E.van Fassen.** Chem. Phys. Lett., **298** (1998) 302—308
- [9] **В.В.Апанасович, Е.Г.Новиков, Н.Н.Яцков, Р.Б.М.Кухорст, Т.Й.Схафсма, А.ван Хук.** Журн. прикл. спектр., **66** (1999) 549—552
- [10] **R.B.M.Koehorst, G.K.Boschloo, T.J.Savenije, A.Goossens, T.J.Schaafsma.** J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 2371—2377
- [11] **M.M.Yatskou, H.Donker, R.B.M.Koehorst, A.van Hoek, T.J.Schaafsma.** Chem. Phys. Lett., **345** (2001) 141—150
- [12] **Н.Н.Яцков, В.В.Апанасович.** Журн. прикл. спектр., **69** (2002) 73—78
- [13] **К.Takahashi, T.Komura, H.Imanaga.** Bull. Chem. Soc. Jpn., **62** (1989) 386—391
- [14] **E.B.Fleischer, A.M.Shachter.** Inorg. Chem., **30** (1991) 3763—3769
- [15] **E.Alessio, S.Gremia, S.Mestroni, E.Iengo, I.Srnova, M.Slof.** Inorg. Chem., **38** (1999) 869—875
- [16] **M.M.Yatskou, R.B.M.Koehorst, H.Donker, T.J.Schaafsma.** J. Phys. Chem. A, **105** (2001) 11425—11431
- [17] **M.M.Yatskou, R.B.M.Koehorst, A.van Hoek, H.Donker, T.J.Schaafsma, B.Gobets, I.van Stokkum, R.van Grondelle.** J. Phys. Chem. A, **105** (2001) 11432—11440
- [18] **А.В.Дигрис, В.В.Скакун, Е.Г.Новиков, В.В.Апанасович, Н.Н.Яцков.** Каталог фонда программных средств БГУ, программные продукты для персональных ЭВМ, Минск (2002)
- [19] **K.P.Ghigginio, T.A.Smit.** Prog. Reaction Kinetics, **18** (1993) 375—476
- [20] **А.И.Севченко, Г.П.Гуринович, К.Н.Соловьев.** Докл. АН СССР, **128** (1959) 510—513
- [21] **Г.П.Гуринович, А.И.Севченко, К.Н.Соловьев.** Опт. и спектр., **10** (1961) 750—758
- [22] **D.L.Dexter.** J. Chem. Phys., **21** (1953) 836—850
- [23] **T.Förster.** Ann. Phys. (Germany), **2** (1948) 55—75