

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ
НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ

Б. М. Джагаров

В данной работе приведены результаты измерений квантовых выходов интеркомбинационной конверсии для молекул хлорофиллов *a* и *b*, мезопорфирина и тетрафенилпорфина, цинк-тетрафенилпорфина и цинк-мезопорфирина. Измерения проводились двумя методами в жидких растворах при комнатной температуре. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для указанных соединений безызлучательная дезактивация осуществляется в основном через триплетное состояние.

Как показывает эксперимент, в подавляющем большинстве случаев суммарный квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции для органических молекул значительно меньше единицы. Возникает вопрос, по какому «каналу» происходит безызлучательная потеря электронной энергии: либо осуществляется синглет-синглетная безызлучательная дезактивация, так называемая внутренняя конверсия, либо запас электронного возбуждения превращается в тепло через триплетное состояние, в котором молекула оказалась в результате интеркомбинационной конверсии. Известно несколько методов экспериментального определения квантового выхода интеркомбинационной конверсии [1-8]. Подробный обзор данных, полученных этими методами, приведен в работах [9, 10]. Согласно работам [2, 8], синглет-синглетная безызлучательная конверсия играет существенную, если не главную роль; с другой стороны, авторы [1, 5, 7] считают, что этим каналом дезактивации можно пренебречь, т. е., что вся безызлучательная дезактивация осуществляется через триплетное состояние.

Ряд авторов полагают [3, 6], что оба канала дезактивации существенны. В настоящее время нет еще окончательного решения обсуждаемого вопроса. Требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных по квантовым выходам безызлучательной конверсии.

В настоящей работе были проведены измерения квантового выхода интеркомбинационной конверсии для некоторых соединений, родственных порфиру. Измерения проводились с помощью метода, предложенного Портером и Бауэрсом [5]. Кроме того, для некоторых порфиринов дополнительно были измерены квантовые выходы интеркомбинационной конверсии с помощью другого метода, развитого в работах Уилкинсона и Медингера [7].

Под квантовым выходом интеркомбинационной конверсии подразумевается величина, равная отношению количества молекул N_T , пришедших в триплетное состояние, к количеству квантов света N_S , поглощенных исследуемым красителем за единицу времени,

$$\gamma = \frac{N_T}{N_S}.$$

При измерениях с помощью первого метода (метода Портера—Бауэрса) величины N_T и N_S определялись в независимых опытах.

Величина N_T определялась с помощью методики импульсного фотовозбуждения по формуле

$$N_T = \frac{\lg \frac{I - \Delta I}{I}}{(k_S - k_T) l} v,$$

где I — интенсивность света, проходящая через исследуемый раствор до импульсного облучения; ΔI — изменение интенсивности света, выходящего из кюветы с раствором, вызванное переходом части молекул в триплетное состояние в результате фотооблучения; k_S — молекулярный коэффициент поглощения; k_T — соответствующий коэффициент триплет-триплетного поглощения; l и v — длина и объем кюветы. Число квантов света N_S фотоимпульса, поглощенных исследуемым порфирином, равно числу молекул, поглотивших квант света в основном синглетном состоянии, определялось с помощью актинометра [11] и вычисления значения доли поглощенного света. Последнее достаточно просто находится, если известны спектры пропускания исследуемого красителя и фильтра, через который производилось импульсное фотовозбуждение. Подробное описание этого метода приведено в работах [5, 12]. Второй метод (метод Уилкинсона—Медингера) также предполагает применение методики импульсного фотовозбуждения, но в сочетании с люминесцентными измерениями. Согласно этому методу [7], добавление к исследуемому раствору красителя соединений, содержащих тяжелые атомы, приводит к уменьшению вероятности испускания флуоресценции и к увеличению интеркомбинационной конверсии, что находит свое экспериментальное выражение в одновременном тушении флуоресценции и увеличении плотности триплет-триплетного поглощения. Этот метод требует наличия у соединений сравнительно большого квантового выхода флуоресценции, что прямо связано с точностью измерений. Кроме того, не вполне ясен сам механизм взаимодействия молекул тушителя и красителя. Тем не менее оба метода, как будет показано ниже, дают сходные результаты.

Объектами исследования служили следующие соединения: хлорофилл *a*, хлорофилл *b*, мезопорфирин, тетрафенилпорфирин (ТФП), цинк-мезопорфирин и цинк-тетрафенилпорфирин. Все порфирины были получены в лаборатории фотохимии Института физики АН БССР. Растворителями служили эфир для хлорофиллов и толуол для порфиринов. В качестве тушителя с тяжелым атомом использовался иодистый метил. При определении с помощью прямого метода (метод Портера—Бауэрса) концентрация порфирина подбиралась такой, что оптическая плотность в направлении накачки не превышала 0.1—0.2. Интенсивность вспышки подбиралась так, чтобы, с одной стороны, не происходило значительного обеднения основного синглетного состояния, а с другой стороны, чтобы при этом регистрируемый сигнал был достаточно большим. Оптимальным условиям опыта отвечает 15—20%-я конверсия молекул в триплетное состояние. Возбуждение производилось через интерференционные фильтры, максимумы пропускания которых приходились в основную полосу поглощения порфиринов (полоса *Soret*). Все измерения проводились в жидкой фазе при комнатной температуре. Длительность вспышки импульсной лампы составляла $4 \cdot 10^{-5}$ сек. Значения молекулярных коэффициентов k_S взяты из работ [14, 15]. Соответствующие коэффициенты триплет-триплетного поглощения k_T для тетрафенилпорфина и его цинкового аналога были взяты из работы [16], для остальных исследованных соединений были определены специальными измерениями и имели следующие значения: $0.55 \cdot 10^{-16}$ см² (мезопорфирин), $0.95 \cdot 10^{-16}$ см² (для Zn-мезо), $0.5 \cdot 10^{-16}$ см² (хлорофилл *a*), $0.45 \cdot 10^{-16}$ см² (хлорофилл *b*). Все значения k_S и k_T приведены для максимума полосы *Soret*. Полученные данные приведены в таблице. Во второй колонке таблицы указаны значения γ , полученные с по-

мощью метода Портера—Бауэрса. Значения, полученные методом Медингера—Уилкинсона, помещены в последней колонке.

Квантовые выходы интеркомбинационной конверсии

Вещество	γ	ρ	$\gamma + \rho$	γ
Хлорофилл <i>a</i>	0.55 ± 0.11	0.48	1.03	0.6 ± 0.1
Хлорофилл <i>b</i>	0.8 ± 0.16	0.11	0.91	—
Мезопорфирин	0.77 ± 0.15	0.085	0.85	0.82 ± 0.12
ТФП	0.8 ± 0.16	0.10	0.90	0.84 ± 0.12
Zn-мезо	0.86 ± 0.18	0.05	0.91	—
Zn-ТФП	0.88 ± 0.18	0.04	0.92	—

Квантовые выходы флуоресценции ρ для указанных порфиринов взяты из монографии [12]. Хлорофилл *a* в эфире служил в качестве эталонного соединения. Для хлорофилла *a* имеются следующие литературные значения квантового выхода интеркомбинационной конверсии: 0.5 [6]; 0.64 [5]; 0.57 [13]. Кроме этих, неплохо согласующихся между собой значений имеется также значение $\gamma = 0.2$ для хлорофилла *a* в этаноле. Полученное в настоящей работе значение γ для хлорофилла *b* может быть сопоставлено с известными литературными данными — 0.88 [5] и 0.5 [4]. Значения для мезопорфирина и его цинкового аналога, приведенные в таблице, превышают полученное ранее в нашей лаборатории значение $\gamma = 0.3$ [6]. Данные для ТФП и Zn-ТФП в литературе не обсуждались. Как видно из таблицы, значения для хлорофилла *a*, мезопорфирина и ТФП, полученные двумя методами, хорошо согласуются. Для цинковых аналогов мезопорфирина и ТФП проводились измерения лишь одним методом Портера—Бауэрса, так как второй метод не позволяет получить достаточно надежных данных при малых значениях квантового выхода флуоресценции.

Совокупность приведенных в таблице данных безызлучательная дезактивация осуществляется в основном через триплетное состояние.

В заключение автор благодарит Г. П. Гуриновича за постоянное внимание и большую помощь в работе.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. *Опт. и спектр.*, 16, 587, 1964.
- [2] В. А. Кронгауз, В. М. Беренфельд. *Теор. и эксперим. химия*, 3, 11, 1967.
- [3] A. A. Lamola, G. S. Hammond. *J. Chem. Phys.*, 43, 2129, 1965.
- [4] C. A. Parker, T. A. Jaunce. *Photochem. and Photobiol.*, 6, 395, 1967.
- [5] P. I. Bowers, G. Porter. *Proc. Roy. Soc.*, 296A, 435, 1967.
- [6] Г. П. Гуринович, А. И. Пацко, А. Н. Севченко. *ДАН СССР*, 174, 837, 1967.
- [7] T. Medinger, F. Wilkinson. *Trans. Faraday Soc.*, 61, 620, 1965.
- [8] A. V. Vuettner. *J. Chem. Phys.*, 46, 1398, 1967.
- [9] В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова. *Acta Phys. Polon.*, 34, 771, 1968.
- [10] Е. Б. Свешникова. *Канд. дисс.*, Минск, 1968.
- [11] C. G. Hatchard, C. A. Parker. *Proc. Roy. Soc.*, 235A, 518, 1956.
- [12] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Изд. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [13] А. Т. Градюшко, В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко. *Ж. прикл. спектр.*, 9, 514, 1968.
- [14] G. D. Dorough, I. R. Miller, F. Huennekens. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4315, 1951.
- [15] I. E. Falk. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, A.—L.—N. Y., 1964.
- [16] L. Rekkarinen, H. Linschitz. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2407, 1960.