

ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ИЗ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Г. Ф. Стельмах и М. П. Цвирко

В обескислороженных жидких растворах при комнатной температуре обнаружена и исследована замедленная коротковолновая флуоресценция (КВФ) из второго возбужденного синглетного состояния Mg-тетрафенилпорфина, Zn-тетрафенилпорфина и Cd-тетрабензопорфина при возбуждении в область первого электронного перехода. На основании измерений поляризации КВФ, времени жизни антистоксовой КВФ и времени жизни нижнего триплетного состояния, а также зависимости интенсивности антистоксовой КВФ от мощности возбуждения показано, что при относительно небольших плотностях мощности возбуждающего света [$\leq 10^{20}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$] основным механизмом двухквантового возбуждения КВФ исследованных металлопорфиринов является триплет-триплетная аннигиляция.

До недавнего времени единственными соединениями, для которых наблюдалась и была доказана флуоресценция из верхних возбужденных электронных состояний, являлись азулен и некоторые его производные [1, 2]. В последнее время такая флуоресценция обнаружена у нескольких ароматических углеводородов и гетероциклических соединений [3-10]. И все же люминесценция из более высоких, чем первое синглетное, возбужденных электронных состояний пока остается скорее исключением, нежели правилом. Вместе с тем исследование люминесценции из короткоживущих высших возбужденных электронных и колебательных состояний представляет большой интерес для изучения путей и механизмов перераспределения энергии в возбужденной молекуле от момента поглощения молекулой кванта до момента релаксации ее в первое возбужденное синглетное состояние. Такая люминесценция является пока, пожалуй, единственной непосредственной информацией, поступающей к нам из высокоэнергетических электронных состояний молекулы.

При экспериментальном исследовании люминесценции из верхних возбужденных состояний существует ряд трудностей, обусловленных прежде всего тем, что испускание происходит из состояний с очень коротким временем жизни ($\leq 10^{-12}$ с) и имеет низкий квантовый выход ($\leq 10^{-3}$), следовательно, необходимо иметь достаточно мощный источник возбуждения и чувствительную систему регистрации, использовать очищенные вещества, уменьшать влияние рассеяния и реабсорбции. Основная трудность состоит в доказательстве, что наблюдаемое свечение принадлежит исследуемому соединению, а не является свечением примеси или рассеянным светом. Кроме того, возбуждение высокоэнергетических состояний может приводить к фотохимическим реакциям и разложению исследуемых веществ.

Возбуждение флуоресценции из верхних возбужденных электронных состояний S_n ($n > 1$) может осуществляться по различным механизмам: прямое (одноквантовое) возбуждение и двухквантовое возбуждение (двухфотонное поглощение; ступенчатое двухквантовое поглощение в синглетном канале; двухквантовое возбуждение S_n с участием триплетных состояний). Двухквантовое возбуждение сложнее реализовать

экспериментально, но оно позволяет при регистрации флуоресценции практически исключить или сильно уменьшить влияние рэлеевского и комбинационного рассеяний и паразитного свечения примесей [7, 8]. Следует отметить, что исследование самого механизма возбуждения квантами низкой энергии высокоэнергетических состояний с последующим испусканием квантов более высокой энергии также представляет интерес. В частности, это касается хлорофиллоподобных молекул, поскольку механизм фотосинтеза включает реакции, требующие суммирования энергии нескольких квантов света, поглощенного хлорофиллом. В связи с этим представляются интересными опыты по исследованию антистоксового коротковолнового свечения фотосинтезирующих пигментов [11, 12]. Возможно, что исследование процессов коммуляции световой энергии в молекулах хлорофилла и родственных соединений откроет новые возможности для изучения первичных путей использования энергии электронного возбуждения при фотосинтезе.

В этой связи нами предпринято систематическое исследование путей и механизмов возбуждения и дезактивации верхних возбужденных электронных состояний в хлорофиллоподобных молекулах. Двухквантовому ступенчатому возбуждению через S_1 -состояние КВФ некоторых металлопорфиринов при действии мощного лазерного излучения посвящена наша предыдущая работа [13]. В настоящей работе мы сообщаем о замедленной флуоресценции из S_2 -состояний Mg-тетрафенилпорфина (Mg ТФП), Zn-тетрафенилпорфина (Zn ТФП) и Cd-тетрабензопорфина (Cd ТБП), возбужденных в результате триплет-триплетной ($T-T$) аннигиляции.

Методика измерений

Использовались хроматографически очищенные Mg ТФП, Zn ТФП, Cd ТБП; растворители — толуол и пиридин — перегонялись. Исследуемые растворы помещались в стеклянные кюветы и обезгаживались по стандартной методике многократного замораживания — откачки — размораживания, после чего кюветы запаивались. Спектры люминесценции регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния Ramalog-4, где в качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер [длина волны генерации $\lambda = 514.5$ нм, мощность $20 \div 800$ мВт, плотность мощности $(0.05 \div 2.0) \cdot 10^{20}$ квант/(см²·с)] и гелий-неоновый лазер ЛГ-38 [$\lambda = 633$ нм, мощность около 20 мВт, плотность мощности около 10^{19} квант/(см²·с)]. Спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и спектры поглощения регистрировались также на универсальном спектрофлуориметре Fluorolog, источником возбуждения являлась 450-ваттная ксеноновая лампа XBO-450 W. Использование фосфориметрической приставки к прибору Fluorolog позволяло регистрировать замедленную флуоресценцию и фосфоресценцию, источником возбуждения служила импульсная лампа FX-198 U (длительность вспышки 3 мкс.). Для исследования спектров и длительности замедленной КВФ и фосфоресценции использовалась также самодельная установка, в которой возбуждение люминесценции осуществлялось импульсной лампой ИСП 100-3 (длительность вспышки 2 мкс, энергия 3 Дж) через стеклянные фильтры. Сигнал люминесценции через монохроматор МДР-3 попадал на фотоумножитель ФЭУ-79 и регистрировался запоминающим осциллографом С8-12. Чистота веществ и отсутствие фоторазложения контролировались по спектрам поглощения и спектрам $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции, для регистрации спектров поглощения использовались спектрофотометры СФ-10 и Specord UV VIS.

Результаты и обсуждение

При возбуждении зеленой линией аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ нм) обескислороженных растворов Mg ТФП и Zn ТФП в толуоле при комнатной температуре мы зарегистрировали четко выраженную полосу

люминесценции в синей области спектра (420—450 нм), аналогичное свечение (в области 430—460 нм) наблюдается для Cd ТБП в пиридине. Результаты для Zn ТФП приведены на рис. 1. Излучение аргонового лазера попадало в вибронные полосы первого электронного перехода. Еще более интенсивная «синяя» люминесценция Cd ТБП получена при воз-

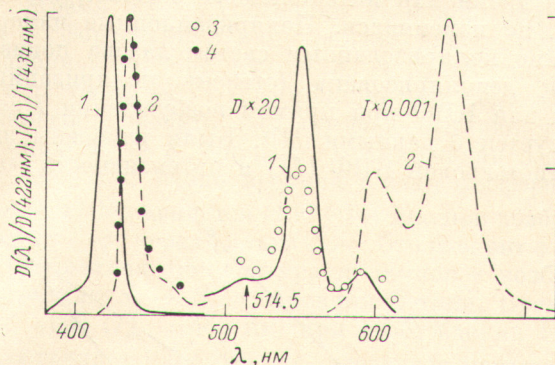


Рис. 1. Zn ТФП в толуоле ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ М).

1 — спектр поглощения; 2 — спектр люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 514.5$ нм; $I_{\text{возб.}} = 1.2 \cdot 10^{20}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 0.5$ нм.); 3 — спектр возбуждения антистоксовой КВФ ($\lambda_{\text{рег.}} = 435$ нм; $\Delta\lambda_{\text{возб.}} = 12$ нм); 4 — спектр КВФ при прямом возбуждении ($\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм; $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 2$ нм).

буждении красным излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм), попадающим в максимум достаточно интенсивной 0—0-полосы первого электронного перехода (рис. 2). Спектр антистоксовой люминесценции Mg ТФП, Zn ТФП и Cd ТБП зеркально симметричен полосе Соре спектра поглощения (для металлопорфиринов полоса Соре соответствует переходу

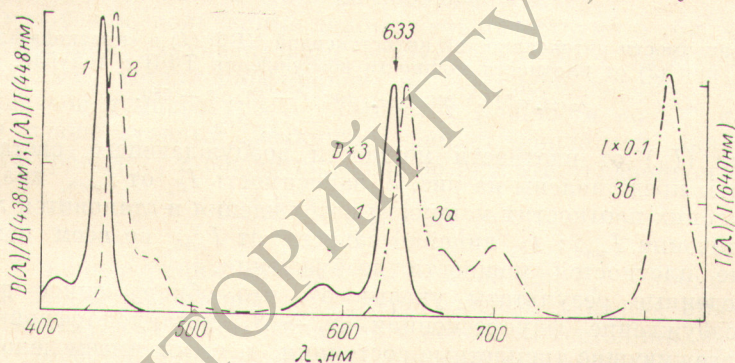


Рис. 2. Cd ТФП в пиридине ($C = 2.6 \cdot 10^{-5}$ М).

1 — спектр поглощения; 2 — спектр антистоксовой КВФ ($\lambda_{\text{возб.}} = 633$ нм; $I_{\text{возб.}} = 10^{19}$ кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$; $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 0.7$ нм); 3 — спектр замедленной флуоресценции (а), фосфоресценции (б) ($\lambda_{\text{возб.}} = 430$ нм; $\Delta\lambda_{\text{рег.}} = 12$ нм).

$S_0 \rightarrow S_2$) и совпадает со спектром КВФ, полученным при прямом возбуждении в область 400 нм [10, 13]. Нам удалось зарегистрировать антистоксовую КВФ Zn ТФП при возбуждении 450-ваттной ксеноновой лампой через монохроматор в область первого электронного перехода (550 нм), а также измерить спектр возбуждения этой флуоресценции. Спектр антистоксовой КВФ при возбуждении лампой повторяет спектр антистоксовой КВФ при лазерном возбуждении и совпадает со спектром КВФ при прямом возбуждении. Спектр возбуждения антистоксовой КВФ (рис. 1, кривая 3) согласуется со спектром поглощения (рис. 1, кривая 1). Полученные данные однозначно свидетельствуют, что наблюдаемая антистоксовая «синяя» люминесценция принадлежит исследуемым металлопорфиринам и обусловлена излучательными переходами из второго возбужденного синглетного состояния в основное.

Антистоксовая КВФ металлопорфиринов при использованных плотностях мощности возбуждающего света [$\leq 2 \cdot 10^{20}$ кв/(см²·с)] наблюдалась при комнатной температуре лишь в обескислороженных растворах. После вскрытия кюветы и насыщения раствора кислородом воздуха сигнал антистоксовой КВФ исчезал (становился слабее по крайней мере в 10^3 раз), в то время как интенсивность обычной «красной» люминесценции $S_1 \rightarrow S_0$ не изменялась. Поляризационные измерения при возбуждении линейно поляризованным светом лазера показали, что антистоксовая КВФ деполаризована (степень поляризации $P=0 \pm 0.01$), в то время как для КВФ при прямом возбуждении $P=0.15 \pm 0.02$ (это значение согласуется с данными [10]). Были измерены зависимости интенсивности антистоксовой КВФ (I_{S_2}) и интенсивности «красной» флуо-

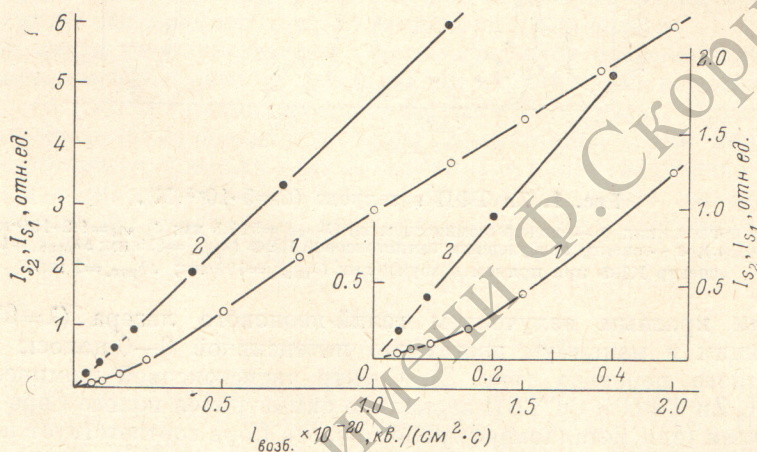


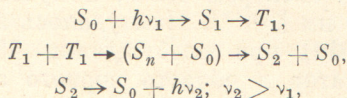
Рис. 3. Зависимости интенсивностей антистоксовой КВФ (1) и «красной» флуоресценции (2) от плотности мощности возбуждения ТФП в толуоле.

$\lambda_{\text{возб.}} = 514.5$ нм; $\lambda_{\text{рег.}}$ нм: 1 — 435, 2 — 650.

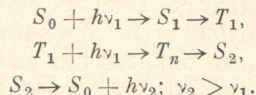
ресценции (I_{S_1}) от плотности мощности возбуждающего света ($I_{\text{возб.}}$). Результаты представлены на рис. 3: зависимость I_{S_2} от $I_{\text{возб.}}$ квадратична при невысоких плотностях мощности возбуждения и становится линейной при увеличении $I_{\text{возб.}}$; I_{S_1} линейно зависит от $I_{\text{возб.}}$ во всем измеренном интервале плотностей мощности возбуждения.

Приведенные результаты указывают, что обнаруженное двухквантовое возбуждение флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ металлопорфиринов идет через долгоживущие триплетные состояния, т. е. мы имеем дело с замедленной флуоресценцией $S_2 \rightarrow S_0$. Поскольку при комнатной температуре невозможно термически перебросить молекулы с уровня T_1 на уровень S_2 (энергетический барьер около $10\,000$ см⁻¹), то можно предложить два наиболее вероятных механизма заселения S_2 :

1) кооперативный процесс (возбуждение за счет $T-T$ -аннигиляции)



2) ступенчатое возбуждение (поглощение второго кванта в системе триплетных уровней с последующей интерконверсией в S_2)



Для выяснения, какой из этих механизмов является основным, были проведены измерения кинетики люминесценции. При достаточно низких

мощностях возбуждения затухание свечения для случая кооперативного механизма должно быть экспоненциальным с постоянной времени, вдвое меньшей времени жизни (τ) состояния T_1 , а для случая ступенчатого возбуждения время жизни КВФ должно совпадать с временем жизни S_2 [11, 14]. При наших экспериментальных условиях сигнал флуоресценции в случае ступенчатого возбуждения должен повторять сигнал вспышки лампы (2 мкс). Время жизни состояния T_1 можно измерить: оно равно времени жизни фосфоресценции или времени жизни термически активированной замедленной флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (E -типа [14]). Для обескислороженного раствора Cd ТБП в пиридине при комнатной температуре нам удалось зарегистрировать как фосфоресценцию, так и замедленную флуоресценцию $S_1 \rightarrow S_0$ (рис. 2). Время жизни замедленной флуоресценции ($\lambda_{\text{рег.}} = 640$ нм) равно времени жизни фосфоресценции ($\lambda_{\text{рег.}} = 815$ нм) и для Cd ТБП равняется (130 ± 10) мкс при возбуждении лампой ИСШ 100-3 в полосу Сорэ через фильтр СС-5. Это говорит о том, что при данных условиях (комнатная температура и ламповое возбуждение) замедленная флуоресценция $S_1 \rightarrow S_0$ в основном E -типа. Время жизни замедленной КВФ Cd ТБП ($\lambda_{\text{рег.}} = 445$ нм) при возбуждении ИСШ 100-3 через фильтр ОС-14 составляет (60 ± 20) мкс, что вдвое меньше времени жизни T_1 -состояния. Для Zn ТФП в толуоле при таких же плотностях мощности возбуждения замедленная флуоресценция $S_1 \rightarrow S_0$ ($\lambda_{\text{рег.}} = 645$ нм) затухает с $\tau = (270 \pm 10)$ мкс, а для флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ ($\lambda_{\text{рег.}} = 435$ нм) $\tau = (140 \pm 10)$ мкс, т. е. также вдвое меньше. Для замедленной КВФ Mg ТФП в толуоле ($\lambda_{\text{рег.}} = 435$ нм) $\tau \approx 40$ мкс; время жизни замедленной «красной» флуоресценции Mg ТФП точно определить не удалось из-за сильного сигнала быстрой флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$. Отметим, что при всех кинетических измерениях с использованием лампового возбуждения затухание люминесценции было экспоненциальным, короткоживущей компоненты антистоксовой КВФ не наблюдалось.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что основным механизмом двухквантового возбуждения $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции исследованных металлопорфиринов в обескислороженных растворах при комнатной температуре и плотностях мощности до 10^{20} кв./см²·с) является кооперативный механизм триплет-триплетной аннигиляции.

Распад уровня T_1 в общем виде можно описать уравнением

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_1[T_1] - k_2[T_1]^2,$$

где $[T_1]$ — концентрация молекул в T_1 -состоянии, k_1 — сумма констант скоростей мономолекулярных процессов распада, тушения примесями и тушения молекулами самого вещества в основном состоянии, k_2 — сумма констант скоростей бимолекулярных процессов, происходящих при взаимодействии двух триплетных молекул. При низких скоростях поглощения света, когда концентрация $[T_1]$ невелика и $k_1[T_1] \gg k_2[T_1]^2$, наблюдается квадратичная зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от мощности возбуждения (подробнее см. [11, 14]), при увеличении скорости поглощения света член $k_2[T_1]^2$ становится значительным, зависимость интенсивности замедленной флуоресценции перестает быть квадратичной и при больших $k_2[T_1]^2$ становится линейной зависимостью от мощности возбуждения, что и наблюдается в наших опытах (рис. 3).

Отметим, что механизм двухквантового возбуждения КВФ металлопорфиринов посредством T — T -аннигиляции является доминирующим при относительно невысоких ($\leq 10^{20}$ кв./см²·с) плотностях мощности возбуждения. В предыдущей работе [13] нами наблюдалась антистоксовая КВФ металлопорфиринов при возбуждении коротким и мощным импульсом лазера ЛТИ ПЧ-8 ($\lambda = 530$ нм, длительность импульсов 10 нс, $I_{\text{возб.}} \sim 10^{25}$ кв./см²·с). При этих условиях удается эффективно заселить уровень S_1 и основным механизмом двухквантового возбуждения является ступенчатое поглощение $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$. В принципе, нельзя исключить, что

при определенных условиях станет существенным и механизм ступенчатого возбуждения в триплетном канале. Для выяснения этого требуются дополнительные исследования.

Литература

- [1] M. Beer, H. G. Longuet-Higgius. J. Chem. Phys., 23, 1390, 1955.
- [2] G. Viswanath, M. Kasha. J. Chem. Phys., 24, 574, 1956.
- [3] F. Hirayama, T. A. Gregory, S. Lipsky. J. Chem. Phys., 58, 4696, 1973.
- [4] A. Muller, E. Pfluger. Chem. Phys. Lett., 2, 155, 1968.
- [5] P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnick, G. I. Hoytink. Chem. Phys., Lett., 4, 59, 1969.
- [6] P. Wannier, P. M. Rentzepis, J. Jortner. Chem. Phys. Lett., 10, 102, 193, 1971.
- [7] B. Nickel. Chem. Phys. Lett., 27, 84, 1974.
- [8] B. Nickel, G. Roden. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 284, 1977.
- [9] L. Bajema, M. Gouterman, C. B. Rose. J. Mol. Spectr., 39, 421, 1971.
- [10] В. Н. Котло, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирмац. Изв. АН СССР, сер. физ., 39, 1972, 1975.
- [11] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. В сб.: Молекулярная фотоника. «Наука», Л., 1970.
- [12] M. C. Kung, D. Devault. Biochim. et Biophys. Acta, 501, 217, 1978.
- [13] Г. Ф. Стельмах, М. П. Цвирко. Опт. и спектр., 48, 185, 1980.
- [14] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов. «Мир», М., 1972.

Поступило в Редакцию 27 августа 1979 г.