

И. Е. ЗАЛЕСКИЙ, В. Н. КОТЛО, академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО,
К. Н. СОЛОВЬЕВ, С. Ф. ШКИРМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ПЕРЕХОДАМИ С ВЫСОКИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ

Одной из основных закономерностей молекулярной люминесценции растворов является независимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света (закон Вавилова). В сочетании с независимостью спектра люминесценции от длины волны возбуждения это означает, что молекулы до акта испускания кванта флуоресценции успевают вследствие быстрых безызлучательных процессов перейти на нижний синглетный возбужденный уровень S_1 , отдав избыток энергии внешней среде. Конкуренция быстрых безызлучательных переходов $S_i \rightarrow S_1$ препятствует наблюдению флуоресценции типа $S_i \rightarrow S_0$, обусловленной переходами с высоких возбужденных электронных уровней. Время жизни высоких возбужденных уровней S_i может быть оценено по уширению линий в

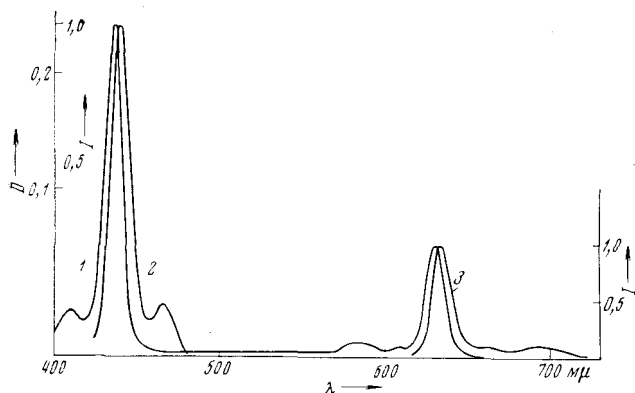


Рис. 1. Спектр поглощения (1), спектр «спонтанной» флуоресценции (2) и спектр обычной флуоресценции (3) раствора Zn-ТБП в пиридине. Спектры флуоресценции даны в виде $I = I' / I'_{\max}$, где I' пропорционально количеству фотонов флуоресценции

квазилинейчатых спектрах (¹⁻³); такая оценка дает $\tau_i < 10^{-12}$ сек., т. е. квантовый выход коротковолновой флуоресценции не должен превышать 0,0001. По причине экспериментальных трудностей флуоресценцию типа $S_i \rightarrow S_0$ до последнего времени не удавалось наблюдать*. Следует отметить работу М. Д. Галанина и З. А. Чижиковой (⁴), в которой коротковолновая флуоресценция наблюдалась при ступенчатом лазерном возбуждении.

В случае хлорофиллоподобных молекул переходы с высоких возбужденных уровней представляют особый интерес в связи с возможностью участия таких состояний молекул хлорофилла в процессе фотосинтеза. Данные квазилинейчатых спектров для модельного синтетического соединения — тетрабензопорфина (ТБП) — показывают, что время жизни уровня S_3 (первой компоненты полосы Core) не очень мало, так как ширина квазилиний около 10 см^{-1} , т. е. $\tau_3 \sim 10^{-12}$ сек. (⁹). Большая интенсивность полосы Core позволяет ожидать в данном случае сравнительно высокий

* В литературе описаны случаи интенсивного испускания со второго возбужденного уровня S_2 при слабой флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (азулен и его производные (⁵⁻⁷), дианиновые красители (⁸)). По нашему мнению, эти случаи являются аномальными и требуют особого подхода.

выход коротковолновой («синей») флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$, и на этом основании мы предприняли поиск «синей» флуоресценции ТБП и его металлокомплексов. В процессе выполнения работы мы получили от проф. М. Гоутермана (США) рукопись статьи ⁽¹⁰⁾, в которой обнаружена «синяя» флуоресценция Zn-ТБП, что согласуется с нашими данными. В настоящем сообщении приводятся результаты систематического исследования «синей» флуоресценции ТБП и ряда его металлокомплексов, причем в число объектов исследования включен универсальный фотосинтетический пигмент — хлорофилл а.

Исследование спектров люминесценции мы проводили на экспериментальной установке, которая состояла из двух дифракционных монохроматоров с линейной дисперсией 1,6 мμ / мм в первом порядке. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа типа ДКсШ-1000 или ртутная лампа типа ДРШ-500. Фотоэлектрическая регистрация спектров свечения осуществлялась методом счета отдельных фотонов. В качестве детектора излучения использовали 11-каскадный экспериментальный фотоумножитель с мультищелочным катодом. Его «одноэлектронные» импульсы тока усиливались широкополосным усилителем, дискриминировались по амплитуде и накапливались в пересчетном устройстве в течение времени измерения. Пересчетное устройство имело визуальную индикацию и вывод на электронный потенциометр ЭПП-09. Спектры флуоресценции записывались на ленте ЭПП-09 при автоматическом сканировании спектра. Спектры возбуждения снимались по точкам с шагом 0,2; 0,5 или 1,0 мμ в зависимости от объекта исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы ТБП и его комплексов с цинком, кадмием, медью, ванадием (VO-ТБП), палладием, а также хлорофилла а. Растворы исследовались в кварцевых и стеклянных кюветах-лопаточках, которые для измерений при 77° К погружались в прозрачный стеклянный сосуд Дьюара с жидким азотом. Учет уровня фона от рассеянного возбуждающего света, люминесценции и комбинационного рассеяния растворителей производился с помощью спектров свечения использованных растворителей.

Спектр «синей» флуоресценции Zn-ТБП при комнатной температуре представлен на рис. 1 вместе со спектром обычной («красной») флуоресценции и спектром поглощения. Видно, что спектр «синей» флуоресценции приблизительно зеркально-симметричен полосе S_0 спектра поглощения. Спектр возбуждения этой флуоресценции в доступном для измерений участке (где не сказывается рассеянный свет) совпадает со спектром поглощения. Эти данные свидетельствуют о том, что наблюдаемое свечение является ($S_2 \rightarrow S_0$)-флуоресценцией, а не принадлежит примеси.

Для окончательного доказательства природы свечения мы применили тушение тяжелыми атомами. В среде, содержащей 50% йодистого метила, обычная флуоресценция сильно потушена, а «синяя» флуоресценция не потушена, в результате чего отношение I^c / I^k возрастает на порядок по сравнению с обычными растворителями (см. табл. 1). Аналогичное явление наблюдается при внутреннем эффекте тяжелого атома: замена атома цинка атомом кадмия приводит к ослаблению обычной флуоресценции и резкому возрастанию отношения I^c / I^k . Отсутствие тушения «синей» флуоресценции тяжелыми атомами свидетельствует о ее крайне малой длительности, т. е. она действительно обусловлена переходом $S_2 \rightarrow S_0$, а не является обычной флуоресценцией примесей.

Влияние растворителя и температуры на ($S_2 \rightarrow S_0$)-флуоресценцию Zn-ТБП иллюстрируется данными табл. 1. В средах, содержащих в значительных количествах азотистые основания (пиридин, диметилформамид), наблюдается возрастание отношения I^c / I^k . Причина этого, по-видимому, та же, что и в случае йодистого метила, — тушение обычной флуоресценции (тушение флуоресценции Zn-ТБП диметилформамидом отмечалось нами ранее: в толуоле мы получили $\rho = 0,22$ ⁽¹¹⁾), а в диметилфор-

мамиде $\rho = 0,10$ (¹²). Понижение температуры до 77° К практически не влияет на отношение I^c / I^k . В *n*-октане с небольшой добавкой пиридина при 77° К наблюдалась квазилинейчатая структура спектра «синей» флуоресценции и спектра возбуждения обычной флуоресценции в области полосы Соре, причем (0-0)-переходы поглощения и испускания резонансно совпадали, что также подтверждает истинность ($S_2 \rightarrow S_0$)-флуоресценции.

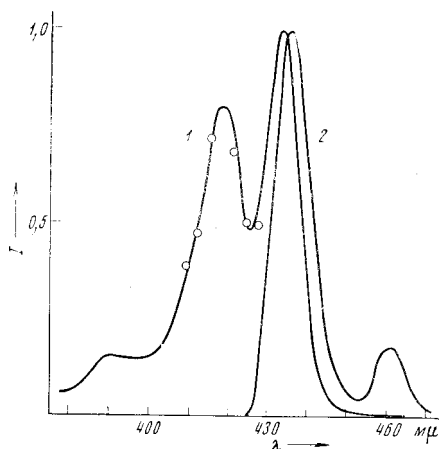


Рис. 2. Спектр возбуждения «красной» флуоресценции (1) и спектр «синей» флуоресценции (2) раствора ТБП в пиридине. Точки соответствуют спектру возбуждения «синей» флуоресценции

Абсолютный квантовый выход ($S_2 \rightarrow S_0$)-флуоресценции Zn-ТБП в диметилформамиде может быть оценен по значению $\rho^k = 0,10$ и отношению $I^c / I^k = 5,6 \cdot 10^{-3}$ как $\rho^c \approx 0,06\%$. Авторы (¹⁰) получили значение $\rho^c = 0,16\%$, которое мы считаем завышенным (в работе (¹⁰) для Zn-ТБП в *n*-октане с пиридином получено значение $\rho^k = 0,35$, что не согласуется с нашими данными (^{11, 12})).

В случае свободного основания ТБП «синяя» флуоресценция (см. рис. 2) на порядок слабее (ρ^c около 0,005%) и уже с некоторым трудом наблюдается на фоне свечения растворителя. Это ослабление можно объяснить тем, что вследствие снятия вырождения электронных возбужденных состояний при понижении сим-

метрии от D_{4h} до D_{2h} получается более сложная система уровней, чем у Zn-ТБП. Излучающим уровнем в данном случае является уровень S_3 (первая компонента полосы Соре), и, по-видимому, вероятность перехода $S_3 \rightsquigarrow S_2$ становится больше вероятности перехода $S_2 \rightsquigarrow S_1$ у Zn-ТБП (возможно, вследствие возрастания франк-кондоновского фактора).

Важным вопросом фотоники молекул является вопрос о том, происходит ли переход $S_i \rightsquigarrow S_1$ каскадно, т. е. путем последовательных переходов $S_i \rightsquigarrow S_{i-1}$, $S_{i-1} \rightsquigarrow S_{i-2}$, ..., $S_2 \rightsquigarrow S_1$, или достаточно вероятны прямые переходы $S_i \rightsquigarrow S_1$ (²). Полученные нами точки спектра возбуждения $S_3 \rightarrow S_0$ флуоресценции ТБП удовлетворительно укладываются на спектр возбуждения $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции в области, где налагаются 3-й и 4-й электронные переходы (см. рис. 2), что свидетельствует о каскадном характере безызлучательного перехода $S_i \rightsquigarrow S_1$ в данном случае.

Следует отметить, что совокупность полученных нами экспериментальных данных показывает, что скорость колебательной релаксации в системе высоких возбужденных уровней очень велика и значительно превышает значение 10^{12} сек⁻¹, принимаемое обычно для уровня S_1 .

Исследованные нами комплексы ТБП с переходными металлами (Cu, V, Pd) не обнаружили «синей» флуоресценции. Очевидно, в данном случае безызлучательная дезактивация $S_2 \rightsquigarrow S_1$ (или даже $S_2 \rightsquigarrow T_1$ в комплексах с неспаренным электроном — медном и ванадиловом) происходит значительно быстрее, чем в комплексах металлов с заполненной *d*-оболочкой. Возможной причиной этого является существование оптических (*d-d*)-переходов в области полосы Соре. Как отмечено в работе (²), наложение на данный электронный переход электронного перехода иной природы способствует резкому возрастанию вероятности внутренней конверсии $S_i \rightsquigarrow S_1$.

В случае хлорофилла а «синяя» флуоресценция также не наблюдается. Мы склонны полагать, что в данном случае уровнем иной природы, влияющим на вероятность внутренней конверсии, может быть (*n*, π^*)-уровень,

Таблица 1

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{max}}^{\text{K}}, \text{ м\mu}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}}, \text{ м\mu}$	$(I^{\text{C}}/I^{\text{K}}) \cdot 10^3$
ТБП	Пиридин	667	436	$2,9 \cdot 10^{-1}$
	Диметилформамид + спирт (1 : 4)	666	434	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Zn-ТБП	Пиридин	634	438	5,9
	Пиридин + тетрагидрофуран (1 : 3)	631,6	434	4,4
	n-Октан + пиридин	628	429	2,8
		626,6	432,7	2,8 *
	Диметилформамид	632	434	5,6
	Диметилформамид + спирт (1 : 4)	629,2	428,5	6,0
	Спирт + йодистый метил (1 : 1)	626	429,5	5,8 *
Cd-ТБП	Пиридин	631	432,3	33
		637,5	443	67
Cu-ТБП	n-Октан + пиридин	631	437	50
	n-Октан + пиридин	Не обн.	Не обн.	—
VO-ТБП	Бензол	» »	» »	—
	Пиридин	» »	» »	—
Pd-ТБП	»	» »	» »	—
	»	» »	» »	—
Хлорофилл а	Эфир	669	» »	0
	n-Октан + пиридин	674	» »	0

Примечания. Отношение $I^{\text{C}}/I^{\text{K}}$ взято по максимумам спектров флуоресценции. Исследования проводились при $T = 300^\circ\text{K}$, кроме случаев, отмеченных звездочкой, когда $T = 77^\circ\text{K}$.

обусловленный карбоксильной группой цикlopентанонного кольца. Время жизни уровня S_3 (полосы Core) хлорофилла может быть оценено как 10^{-14} сек., т. е. непосредственное участие высоких возбужденных уровней молекул хлорофилла в процессе фотосинтеза мало вероятно.

Следует отметить, что в работе ⁽¹³⁾ наблюдалось синее-зеленое свечение хлорофилла с максимумом около 480 мμ при возбуждении рубиновым лазером. Одним из предложенных авторами ⁽¹³⁾ объяснений эффекта было испускание $S_3 \rightarrow S_0$. Наши данные отвергают такую возможность, так как вероятность внутренней конверсии $S_3 \rightsquigarrow S_1$ чрезвычайно велика. К тому же (0-0)-полосы спектров «синей» флуоресценции металлокомплексов ТБП — аналогов хлорофилла — незначительно сдвинуты относительно максимума поглощения полосы Core, так что по аналогии ($S_3 \rightarrow S_0$)-флуоресценция хлорофилла должна иметь максимум около 440–450 мμ, но не 480 мμ.

Авторы выражают благодарность Т. Ф. Качуре за приготовление тетрабензопорфина и его металлокомплексов, М. В. Саржевской за предоставление хлорофилла а, А. Т. Градюшко и М. П. Цвирко за ценные советы.

Институт физики
Академии наук БССР

Поступило
14 II 1972

Белорусский государственный университет
(м. В. И. Ленина
Минск)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. K. Lower, M. A. El-Sayed, Chem. Rev., **66**, 199 (1966); УФН, **94**, 289 (1968).
- ² R. M. Hochstrasser, C. Marzacco, J. Chem. Phys., **49**, 971 (1968).
- ³ J. L. Richards, S. A. Rice, Chem. Phys. Letters, **9**, 444 (1971).
- ⁴ М. Д. Галайин, З. А. Чижикова, Краткие сообщения по физике, № 4, 35 (1971).
- ⁵ М. Веер, I. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., **23**, 1390 (1955).
- ⁶ G. Wiswanath, M. Kasha, J. Chem. Phys., **24**, 574 (1956).
- ⁷ З. С. Рузевич, Оптика и спектроскопия, **15**, 357 (1963).
- ⁸ Г. Г. Дядюша, О. В. Пржонская и др., Письма ЖЭТФ, **14**, 330 (1971).
- ⁹ А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев и др., ДАН, **161**, 1313 (1965).
- ¹⁰ L. Bajema, M. Gouterman, C. B. Rose, J. Mol. Spectry, **39**, 421 (1971).
- ¹¹ А. Т. Градюшко, А. Н. Севченко et al., Photochem. Photobiol., **11**, 387 (1970).
- ¹² В. А. Машенков, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, Докл. АН, **168**, 68 (1966).