

М. П. ЦВИРКО, Г. Ф. СТЕЛЬМАХ

ЛАЗЕРНАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЕРХНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ХЛОРОФИЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ

Изучение флуоресценции из верхних возбужденных состояний дает непосредственную информацию о быстрых безызлучательных процессах в молекулах и, несомненно, представляет большой интерес для установления общих закономерностей преобразования энергии электронного возбуждения. Нами впервые для хлорофиллоподобных молекул реализовано несколько вариантов двухквантового возбуждения флуоресценции из верхних возбужденных электронных состояний.

1. Замедленная флуоресценция из S_2 -состояния металлопорфиринов. При возбуждении непрерывными лазерами (Ag^+ и $He-Ne$) обескислороженных растворов комплексов тетрафенилпорфина (ТФП) с Mg , Zn , Lu и тетрабензопорфина (ТБП) с Zn и Cd была зарегистрирована антистоксовая люминесценция в синей области спектра [1]. Коротковолновая флуоресценция (КВФ) спектрально совпадает с $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценцией металлопорфиринов при прямом $S_0 \rightarrow S_2$ -возбуждении, но в отличие от последней деполаризована и исчезает при пуске воздуха в кювету. Зависимость интенсивности КВФ ($I_{S_2 \text{ люм}}$) от $I_{\text{возб}}$ квадратична при невысоких плотностях мощности возбуждения и становится линейной при увеличении $I_{\text{возб}}$; $I_{S_2 \text{ люм}}$ линейно зависит от $I_{\text{возб}}$ во всем измеренном интервале плотностей мощности возбуждения. Длительность КВФ равна половине времени жизни T_1 -состояния. Полученные данные показывают, что основным механизмом двухквантового возбуждения S_2 -флуоресценции исследованных металлопорфиринов в обескислороженных растворах при плотностях мощности до 10^{20} квант/(см²·с) является триплет-триплетная аннигиляция (ТТА).

Разработан метод определения вероятности образования синглетно-возбужденной молекулы в результате аннигиляции двух триплетных молекул (p_a), основанный на измерении отношения интенсивностей аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) и быстрой флуоресценции (БФ) в условиях мощного импульсного возбуждения, когда процессы ТТА преобладают над процессами мономолекулярного распада триплетных состояний. Можно показать, что в этом случае выражение для p_a имеет вид

$$p_a = \frac{2I_{\text{АЗФ}}/I_{\text{БФ}}}{\tau[1 + (I_{\text{АЗФ}}/I_{\text{БФ}})]}.$$

Если в результате ТТА двух триплетных молекул может образоваться с вероятностью p_2 молекула в S_2 -состоянии или с вероятностью p_1 молекула в S_1 -состоянии, то

$$\frac{p_1 + p_2}{p_2} = \frac{p_a}{p_2} = \frac{I_{S_1 \text{ АЗФ}}}{I_{S_2 \text{ АЗФ}}} \cdot \frac{I_{S_2 \text{ БФ}}}{I_{S_1 \text{ БФ}}}.$$

Таблица 1

Соединение	$E_{S_1}, \text{см}^{-1}$	$E_{S_2}, \text{см}^{-1}$	$E_T, \text{см}^{-1}$	$\varphi_F^{S_1}$	$\varphi_F^{S_2}$	φ_T	p_a	p_1	p_2
ТФП	15430	23670	11640	0,11	$<10^{-5}$	0,89	$0,16 \pm 0,02$	—	—
Mg-ТФП	16550	23360	12500	0,165	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,84	$0,175 \pm 0,02$	0,166	0,009
Zn-ТФП	16950	23470	13000	0,033	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,97	$0,24 \pm 0,02$	0,20	0,043
Pd-ТФП	18020	23920	14300	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$<10^{-5}$	1,0	$0,27 \pm 0,04$	—	—
Cd-ТБП	15820	22780	12250	$9 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,99	$0,08 \pm 0,01$	0,08	$8 \cdot 10^{-4}$
Zn-ТБП	15900	22990	12340	0,094	$9 \cdot 10^{-4}$	0,9	$0,10 \pm 0,01$	0,10	$<10^{-3}$
Хлорофилл <i>a</i>	15000	23090	10400	0,39	$9 \cdot 10^{-4}$	0,6	$0,014 \pm 0,002$	—	—
Антрацен	26600	39700	14800	0,30	—	0,7	$0,045 \pm 0,005$	—	—

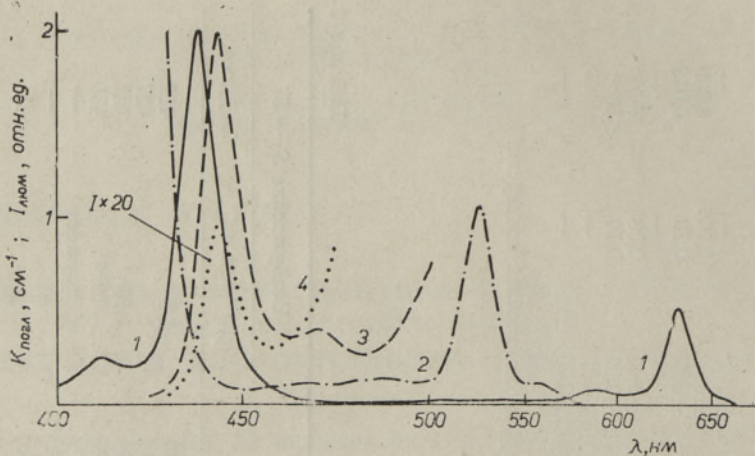
Примечание. $\varphi_F^{S_1}$, $\varphi_F^{S_2}$ и φ_T — соответственно квантовые выходы флуоресценций $S_1 \rightarrow S_0$, $S_2 \rightarrow S_0$ и интеркомбинационной конверсии.

Таблица 2

Соединение	$\varphi_F^{S_1}$	$\tau_{S_1}, \text{с}$	Возбуждение $S_0 \rightarrow S_2$		$\tau_{S_2}, \text{с}$	Возбуждение $S_0 \rightarrow S_1$	
			$\varphi_F^{S_2}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$		$\varphi_F^{S_2}$, отн. ед.	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$
Mg-ТФП	0,13	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	426	$3 \cdot 10^{-12}$	1,8	427
Zn-ТФП	0,036	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	427	$2 \cdot 10^{-12}$	1	427
Lu-ТТП	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	425	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-2}$	427
Gd-ТТП	$<10^{-4}$	$<10^{-11}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	428	$1 \cdot 10^{-12}$	$\sim 10^{-2}$	430
Eu-ТТП	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-12}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	—	$<2 \cdot 10^{-14}$	Не обнаружена	—
Yb-ТТП	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-12}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	427	$1 \cdot 10^{-13}$	"	—
Pd-ТФП	$1,6 \cdot 10^{-4*}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	—	$<10^{-14}$	"	—
Ni-ТФП	$1,1 \cdot 10^{-4**}$	$<3 \cdot 10^{-13}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	—	$<2 \cdot 10^{-14}$	"	—
	$<4 \cdot 10^{-6}$						

* При возбуждении в полосу $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощения.

** При возбуждении в полосу $S_0 \rightarrow S_2$ -поглощения.



Сенсибилизация Pd-тетрафенилпорфином $S_2 \rightarrow S_0$ -флуоресценции Cd-тетрабензопорфина. Cd-ТБП ($C = 5 \cdot 10^{-6}$ М) и Pd-ТФП ($C = 3,6 \cdot 10^{-5}$ М) в пиридине при $T = 273$ К: 1 — спектр поглощения Cd-ТБП; 2 — спектр поглощения Pd-ТФП; 3 — спектр замедленной КВФ Cd-ТБП, сенсибилизированной Pd-ТФП ($\lambda_{\text{возб}} = 514,5$ нм; $I_{\text{возб}} = 2,5 \cdot 10^{19}$ квант/(см²·с); $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 0,2$ нм); 4 — КВФ в отсутствие Pd-ТФП (при тех же $\lambda_{\text{возб}}$, $I_{\text{возб}}$ и $\Delta\lambda_{\text{рег}}$).

Здесь p_1 и p_2 — первичные вероятности (до процесса $S_2 \rightsquigarrow S_1$), в то время как $p_a = p_1 + p_2$ — окончательная вероятность образования S_1 -состояния при ТТА (после процесса $S_2 \rightsquigarrow S_1$). $IS_{\text{АЗФ}}^{S_1}$ и $IS_{\text{АЗФ}}^{S_2}$ — интегральные интенсивности АЗФ $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ при возбуждении $S_0 \rightarrow S_1$; $IS_{\text{БФ}}^{S_1}$ и $IS_{\text{БФ}}^{S_2}$ — интенсивности БФ при прямом возбуждении $S_0 \rightarrow S_2$.

Определены значения p_a при комнатной температуре для растворов ТФП, Mg-ТФП, Zn-ТФП, Pd-ТФП в толуоле; Zn-ТБП и Cd-ТБП в пиридине; хлорофилла *a* и антрацена в этаноле. Для возбуждения АЗФ применялись вторая ($\lambda = 532$ нм) и третья ($\lambda = 354$ нм) гармоники Nd:ИГ-лазера и лазер на красителе ($\lambda = 575\text{—}595$ нм). Результаты представлены в табл. 1.

2. Сенсибилизация флуоресценции из S_2 -состояния. При возбуждении линией 514,5 нм аргонового лазера системы Cd-ТБП + Pd-ТФП в пиридине (см. рисунок) регистрируется КВФ с максимумом при 443 нм. Спектр этой флуоресценции зеркально-симметричен спектру $S_0 \rightarrow S_2$ -поглощения Cd-ТБП и совпадает со спектром КВФ Cd-ТБП при прямом возбуждении в S_2 -состояние. Показано, что наблюдаемая антистоксовая КВФ происходит из S_2 -состояния Cd-ТБП, возбуждаемого в результате гомогенной ТТА, и сенсибилизируется Pd-ТФП путем триплет-триплетного переноса энергии [2].

3. Двухквантовое ступенчатое возбуждение флуоресценции из верхних возбужденных состояний. При мощном импульсном возбуждении второй гармоникой неодимового лазера ЛТИПЧ-8 ($\lambda = 530$ нм, $E = 2$ мДж, $\Delta t_{1/2} = 10$ нс), либо лазера на красителе ($\lambda = 550\text{—}600$ нм, $E = 0,5$ мДж, $\Delta t_{1/2} = 10$ нс) необескислороженных растворов ТФП, тетратолилпорфина (ТТП) и ряда их металлокомплексов обнаружена антистоксовая КВФ, длительность которой совпадает с длительностью возбуждаемого импульса. Степень поляризации КВФ составляет для металлопорфиринов $0,15 \pm 0,02$, что близко к теоретическому значению $1/7$ для этих соединений. Интенсивность антистоксовой КВФ квадратично зависит от $I_{\text{возб}}$

в диапазоне, где $I_{S_1}^{S_0}$ линейно зависит от $I_{\text{возб}}$. Все эти факты показывают, что наблюдаемая под действием импульсов лазера КВФ действительно принадлежит исследуемым металлопорфиринам и обусловлена двухквантовым ступенчатым возбуждением верхних состояний за время действия импульса лазера. Некоторые дополнительные соображения о механизме возбуждения можно сделать, сопоставляя характеристики КВФ при одно- и двухквантовом возбуждении (см. табл. 2). Для металлопорфиринов с приблизительно одинаковым выходом S_2 -флуоресценции (комплексы с Mg, Zn, Lu, Cd) антистоксовая КВФ имеет большую интенсивность для соединений с большим τ_{S_1} (Mg-ТФП, Zn-ТФП). Это показывает, что под действием мощного излучения антистоксовая КВФ возбуждается в основном за счет переходов $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_n$ [3].

Для комплексов с Pd и Ni S_2 -флуоресценция не наблюдается ни при прямом, ни при ступенчатом возбуждении. Квантовый выход S_1 -флуоресценции Pd-ТФП постоянен при возбуждении в области полос $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощения и падает в 1.5 раза при возбуждении в полосу $S_0 \rightarrow S_2$ как при 293 К, так и при 77 К. Квантовый выход фосфоресценции при этом не зависит от $\lambda_{\text{возб}}$. Согласно [4], безызлучательная релаксация S_2 -состояния металлопорфиринов, не имеющих ниже S_2 -состояния уровней, связанных с возбуждением электронов иона металла, осуществляется путем внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$. Поэтому, учитывая данные пикосекундной спектроскопии [5, 6], можно предложить следующую схему релаксации энергии в комплексах с Ni(II) и Pd(II). В случае комплексов с Ni(II) как из S_2 -, так и из S_1 -состояния происходит быстрый безызлучательный перенос энергии в синглетное $^1B_{1g}$ -состояние иона Ni(II). Константы скорости переноса энергии из S_2 - и S_1 -состояний превышают $5 \cdot 10^{13}$ и $3 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Из $^1B_{1g}$ -состояния за 10^{-11} c реализуется переход в $^3B_{1g}$ -состояние, время жизни последнего составляет 250 пс.

В случае комплексов с Pd(II) уровни $^1B_{1g}$ и $^3B_{1g}$, связанные с возбуждением d -электронов иона Pd(II), по-видимому, расположены между S_2 и S_1 π -электронными уровнями порфиринового кольца. После возбуждения в S_2 -состояние реализуется (с константой $> 10^{14} \text{ c}^{-1}$) внутримолекулярный перенос энергии на $^1B_{1g}$ -уровень, с которого затем происходит перенос на $S_1^{\pi\pi}$ -уровень. Однако скорость интеркомбинационной конверсии $^1B_{1g} \rightarrow ^3B_{1g}$ в случае Pd(II) несомненно больше, чем в случае Ni(II), и сопоставима со скоростью $^1B_{1g} \rightarrow S_1^{\pi\pi}$ -переноса энергии. В результате часть молекул не попадает в $S_1^{\pi\pi}$ -состояние, а переходит в $^3B_{1g}$ -состояние, откуда затем путем разрешенного по спину триплет-триплетного переноса энергии переходит в $T_1^{\pi\pi}$ -состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стельмах Г. Ф., Цвирко М. П., Оптика и спектроскопия, **49**, вып. 3, 511—516 (1980).
2. Стельмах Г. Ф., Цвирко М. П., Оптика и спектроскопия, **50**, вып. 5, 998—1001 (1981).
3. Стельмах Г. Ф., Цвирко М. П., Оптика и спектроскопия, **48**, вып. 1, 185—188 (1980).
4. Tsvirko, M. P., Stelmakh, G. F., Pyatosin, V. E. et al., Chem. Phys. Lett., **73**, № 1, 80—83 (1980).
5. Kobayashi, T., Straub, K. D., Rentzepis, P. M., Photochem. Photobiol., **29**, 925—931 (1979).
6. Chirvonyi, V. S., Dzhabarov, B. M., Timinskii, Yu. V., Gurinovich, G. P., Chem. Phys. Lett., **70**, № 1, 79—83 (1980).

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
при Белорусском государственном университете

**KLOROFÜLLISARNASTE MOLEKULIDE ÜLEMISTE ERGASTUSOLEKUTE
LASERFLUORESTSENTSSPEKTROSKOPIA**

On näidatud, et pidevatoimeliste ja impulsslaseritega saab klorofüllisarnaseid molekule kahekvandilise järjestikuse ergastusega viia ülemistesse ergastusolekutesse kas astmelise ergastusega vaheolekust S_1 või triplett-triplett-annihilatsiooni teel. Metalloporfüriinide S_2 -oleku fluorestsentsi on sensibiliseeritud triplett-triplett-energiaülekanne ja järgneva triplett-triplett-annihilatsiooni teel. On määratud S_1 - ja S_2 -oleku tekke tõenäosus triplett-triplett-annihilatsiooni korral.

M. P. TSVIRKO, G. F. STELMAKH

**LASER FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF UPPER EXCITED STATES
OF CHLOROPHYLL-LIKE MOLECULES**

A consecutive two-photon excitation of upper excited singlet states of chlorophyll-like molecules, both by stepwise excitation through an intermediate S_1 level and by triplet-triplet annihilation, has been produced by the continuous and pulsed laser excitation in $S_0 \rightarrow S_1$ absorption band. The sensitization of the $S_2 \rightarrow S_0$ fluorescence of metalloporphyrins by means of triplet-triplet energy transfer and a subsequent triplet-triplet annihilation has been realized. The primary population probabilities of S_1 and S_2 states after the triplet-triplet annihilation have been measured. The pathways and mechanisms of the excited state relaxation in Ni(II) and Pd(II) porphyrins have been discussed.