

Е. И. САГУН, Г. П. ГУРИНОВИЧ,
А. П. ЛОСЕВ, Э. И. ЗЕНЬКЕВИЧ

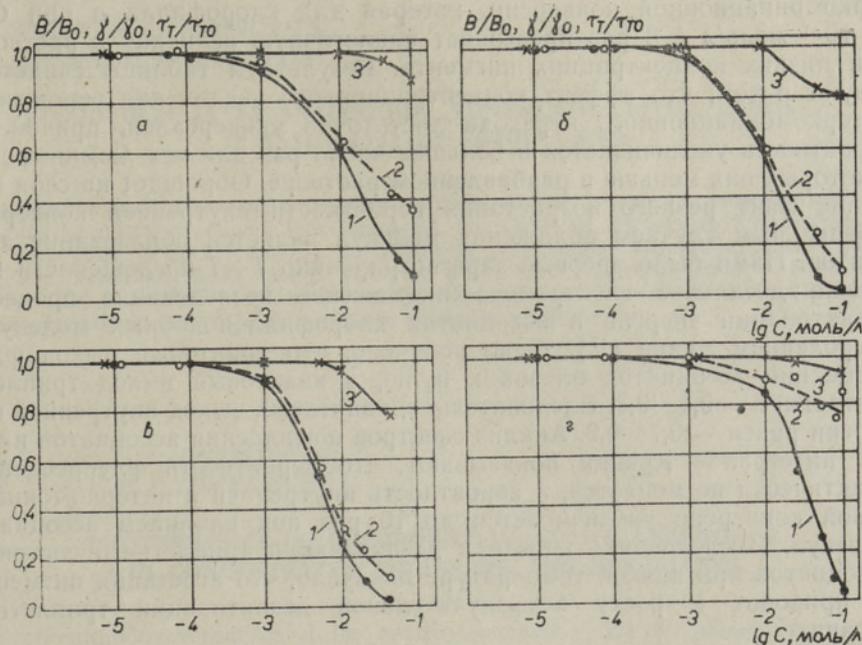
ФОТОНИКА ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И АССОЦИАТАХ

Исследование концентрационных эффектов в растворах люминесцирующих соединений позволяет получать детальные сведения о взаимодействиях молекул растворенного вещества. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по разнообразным проявлениям межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах пигментов. Однако проблема концентрационного тушения люминесценции сложных органических молекул еще далека от полного разрешения. Существующие теории этого явления (наличие сферы мгновенного тушения по Вавилову [1], ассоциационная теория [2-4], предположение о квантовых потерях в актах переноса энергии между молекулами [5-7]) нельзя признать законченными и достаточно общими.

В условиях высоких концентраций сложных молекул в растворе ($C \geq 10^{-2}$ моль/л), когда межмолекулярные расстояния становятся сравнимыми с размерами молекул люминофора, можно ожидать значительного увеличения энергии взаимодействия молекул и, как следствие, изменения вероятностей внутримолекулярных переходов. В этой связи становятся необходимыми параллельные исследования концентрационного тушения флуоресценции и образования триплетных состояний. В [8, 9] был обнаружен параллелизм в ходе тушения флуоресценции и триплетов для хлорофилла *b* в лецитине ($C = 10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л) при постоянном времени жизни триплетов. В [10] отмечалось, что для ряда ароматических соединений концентрационное тушение флуоресценции до $C = 10^{-1}$ моль/л не сопровождается образованием значительного количества триплетных молекул. Между тем в [11, 12] обнаружено расхождение в ходе кривых тушения флуоресценции и триплетов для пирена в этаноле и гексане при 20 °С, исследованного до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вывод о неизменности вероятностей внутримолекулярных переходов для хлорофиллоподобных молекул нельзя обобщать на самую интересную, и неисследованную область концентраций $10^{-2} - 10^{-1}$ моль/л, где среднее расстояние между молекулами изменяется от 34 до 15 Å и взаимодействие молекул уже может существенно влиять на энергетику внутримолекулярных переходов.

Нами были измерены относительные квантовые выходы флуоресценции и триплетных состояний в широкой области концентраций для хлорофилла *a*, феофитина *a*, Al—Cl-фталоцианина и Na-флуоресцеина [13-16]. Из рисунка видно, что во всех случаях кривые концентрационного тушения выхода триплетов падают менее круто, чем кривые тушения флуоресценции. Расхождение кривых особенно велико для Na-флуоресцеина, для которого выход триплетов весьма слабо уменьшается с ростом концентрации при резком падении флуоресценции. Отметим незначительное сокращение времени жизни триплетных состояний люминофоров в области $C > 10^{-2}$ моль/л. В таблице представлены



Концентрационные зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции (1), образования триплетных состояний (2) и времени жизни триплетного состояния (3) феофитина *a* в касторовом масле (а), хлорофилла *a* в касторовом масле (б), Al—Cl-фталочианина в диметилформамиде (в) и Na-флуоресцеина в глицерине (г).

$B, \gamma \rightarrow t = -90$ (а, б), -196 (в) и -80 °C (г); $\tau_T \rightarrow t = -196$ °C (а-г).

Квантовые выходы флуоресценции (*B*), интеркомбинационной конверсии (γ) и вероятности внутримолекулярных переходов в зависимости от концентрации молекул в растворе

$C, \text{ моль/л}$	<i>B</i>	γ	$r \cdot 10^{-7}, \text{ с}^{-1}$	$d \cdot 10^{-7}, \text{ с}^{-1}$	$C, \text{ моль/л}$	<i>B</i>	γ	$r \cdot 10^{-7}, \text{ с}^{-1}$	$d \cdot 10^{-7}, \text{ с}^{-1}$
Феофитин <i>a</i> , $f = 2,9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$					Хлорофилл <i>a</i> , $f = 5,1 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$				
$1 \cdot 10^{-4}$	0,21	0,79	11,0	$\leq 0,1$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,65	9,6	$\leq 0,1$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,76	11,3	0,7	$1 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,65	10,2	0,4
$1 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,50	11,7	8,8	$1 \cdot 10^{-2}$	0,21	0,38	9,3	10,3
$5 \cdot 10^{-2}$	0,03	0,34	32,2	58,5	$5 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,16	44,2	234,0
$1 \cdot 10^{-1}$	0,02	0,29	44,0	105,8	$1 \cdot 10^{-1}$	0,002	0,03	79,0	2466,0
Al—Cl-фталочианин, $f = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$					Na-флуоресцеин, $f = 2,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$				
$1 \cdot 10^{-4}$	0,51	0,50	5,9	$\leq 0,1$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,008	0,19	0,55
$1 \cdot 10^{-3}$	0,46	0,46	5,9	1,2	$1 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,008	0,19	0,55
$5 \cdot 10^{-3}$	0,26	0,26	5,9	10,8	$1 \cdot 10^{-2}$	0,88	0,008	0,19	3,1
$1 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,15	6,8	22,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,22	0,006	0,64	85,1
$2 \cdot 10^{-2}$	0,05	0,11	13,1	104,0	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,05	0,005	2,50	448,0
$4 \cdot 10^{-2}$	0,007	0,05	42,5	801,6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,02	0,007	6,90	977,0

результаты расчетов квантовых выходов и вероятностей внутримолекулярных переходов в зависимости от концентрации исследованных люминофоров. Анализ возможных причин, приводящих к расхождению кривых тушения флуоресценции и триплетов при $C > 10^{-2}$ моль/л, привел нас к выводу, что это явление связано с возрастанием вероятности ин-

теркомбинационной конверсии, которая для хлорофилла *a* при $C = 10^{-1}$ моль/л в 8 раз превышает аналогичную величину в растворах при низких концентрациях пигмента. Результаты таблицы свидетельствуют о том, что эффект концентрационного увеличения вероятности интеркомбинационного перехода достаточно универсален, причем эта вероятность увеличивается в большее число раз для тех люминофоров, у которых она меньше в разбавленном растворе. Обращает на себя внимание факт резкого возрастания вероятности внутренней конверсии. Предельным случаем сближения молекул является образование ассоциатов. Нами было впервые зарегистрировано $T-T$ -поглощение и проведено детальное спектрально-кинетическое исследование процессов дезактивации энергии в ассоциатах хлорофиллоподобных молекул в петролейном эфире [17]. Было получено, что квантовый выход флуоресценции ассоциатов близок к нулю, а квантовый выход триплетов составляет $\sim 0,1-0,3$. Следовательно, квантовый выход внутренней конверсии равен $\sim 0,7-0,9$. Анализ спектров поглощения ассоциатов и расчет интегралов Кравца показывают, что вероятность флуоресценции практически не меняется, а вероятность внутренней и интеркомбинационной конверсии увеличивается до 10 раз под влиянием ассоциации молекул. Исследование кинетики дезактивации триплетного состояния ассоциатов при низкой температуре показало, что агрегация пигментов не приводит к росту безызлучательной дезактивации триплетного уровня.

Таким образом, в концентрированных растворах и ассоциатах хлорофиллоподобных молекул дезактивация энергии электронного возбуждения осуществляется в основном путем внутренней и интеркомбинационной конверсии, при этом с ростом концентрации пигментов вероятность обоих процессов существенно возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И., Собрание сочинений, т. 2, М., изд-во АН СССР, 1952.
2. Förster, Th., *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951.
3. Лёвшин В. Л., *Ж. физ. химии*, 6, 1 (1935).
4. Лёвшин В. Л., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 29, 1260 (1965).
5. Галанин М. Д., *Ж. эксперим. и теор. физ.*, 28, вып. 4, 485—495 (1955).
6. Wojarski, C., Kusba, J., Obermuller, G., *Z. Naturforsch.*, 26, № 2, 255—259 (1971).
7. Wojarski, C., Vujko, A., Vujko, R., Twardowski, R., *Acta Phys. Chem. (Szeged)*, 23, № 1, 93—99 (1977).
8. Porter, G., Strauss, G., *Proc. Roy. Soc.*, A295, 1—12 (1966).
9. Kelly, A. R., Porter, G., *Proc. Roy. Soc.*, A315, 149—161 (1970).
10. Тибилов С. С., Вемберг Т. М., Ермолаев В. Л., Черкасов А. С., *Оптика и спектроскопия*, 39, вып. 4, 646—651 (1975).
11. Medinger, T., Wilkinson, F., *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1785—1792 (1966).
12. Heinzelman, W., Labhart, H., *Chem. Phys. Lett.*, 4, № 1, 20—25 (1969).
13. Лосев А. П., Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., *Ж. прикладной спектроскопии*, 27, вып. 2, 244—247 (1977).
14. Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., Лосев А. П., Гуринович Г. П., *Ж. прикладной спектроскопии*, 32, вып. 6, 1047—1055 (1980).
15. Лосев А. П., Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 44, № 4, 783—788 (1980).
16. Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., Лосев А. П., Гуринович Г. П., *Оптика и спектроскопия*, 49, вып. 5, 896—902 (1980).
17. Гуринович Г. П., Лосев А. П., Сагун Е. И., *Ж. прикладной спектроскопии*, 26, № 6, 1028—1034 (1977).

Институт физики
Академии наук Белорусской ССР

*E. I. SAGUN, G. P. GURINOVITS,
A. P. LOSSEV, E. I. ZENKEVITS*

KLOROFÜLLI JA TA ANALOOGIDE KONTSENTEERITUD LAHUSTE JA ASSOTSIAATIDE FOTOFÜSIKA

On uuritud klorofüllisarnaste molekulide kontsenteeritud lahuste ja assotsiaatide fluorestsentsi ja interkonversiooni kvantsaagiseid. On tõestatud, et kõrgete kontsentratsioonide piirkonnas ($C \geq 10^{-2}$ mool/l) fluorestsentsi kvantsaagise kõverad muutuvad järsemalt kui interkonversiooni omad. Tulemust on seletatud interkonversiooni tõenäosuse kasvuga. On avastatud seemise konversiooni ja interkonversiooni järsk kasv üleminekul assotsiaatidele, ning arutletud nähtuse võimalike põhjuste üle.

*E. I. SAGUN, G. P. GURINOVICH,
A. P. LOSEV, E. I. ZEN'KEVICH*

PHOTOPHYSICS OF CHLOROPHYLL AND ITS ANALOGUES IN CONCENTRATED SOLUTIONS AND ASSOCIATES

The concentration dependence of the relative quantum yields of luminescence and an intersystem crossing into a triplet state of pigments and dyes have been studied in the solutions and chlorophyll aggregates. A growth of the intersystem crossing probability is observed. This can be explained by the interaction between molecules at their approach. The possible reasons of the growth of the internal conversion probability under the rise of concentration or at the association of molecules are discussed.