

УДК 535.37+541.141

*Борис ДЖАГАРОВ\**, *Виктор ГАНЖА\**, *Евгений САГУН\**, *Георгий ГУРИНОВИЧ\**, *Евгений КАПИНУС\*\****ДИНАМИКА ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ОГРАНИЧЕННЫХ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДОМ***(Представил К. К. Ребане)*

Исследованы процессы тушения возбужденных электронных состояний мезопорфирина молекулярным кислородом в изопропанол. Измерены константы скорости тушения и определены радиусы тушения. Константа скорости тушения флуоресценции связана с температурой и вязкостью эмпирическим соотношением  $k_s \cdot \eta / T = A + B\eta^p$ , где  $A$ ,  $B$  и  $p$  — постоянные. Процесс тушения флуоресценции является полностью диффузионным, так как константа скорости тушения и коэффициент диффузии одинаковым образом зависят от вязкости ( $\sim 1/\sqrt{\eta}$ ), и осуществляется на расстоянии  $\approx 6 \text{ \AA}$ , которое соответствует контактному.

В настоящей статье представлены результаты комплексного исследования методами лазерной кинетической наносекундной спектроскопии и люминесценции процессов тушения кислородом возбужденных электронных состояний органической молекулы — диметилового эфира мезопорфирина IX (в дальнейшем мезопорфирина). Данная работа является продолжением ранее выполненных исследований по изучению механизма и динамики кислородного тушения флуоресценции и триплетного состояния соединений порфиринового класса [1–7]. В последней работе [7] данного цикла была обнаружена сложная зависимость констант скоростей тушения от вязкости среды  $\eta$ , не подчиняющаяся классическому уравнению Дебая. Измерения показали, что в маловязкой среде константа скорости тушения флуоресценции становится существенно меньше теоретически ожидаемой, а в более вязкой наблюдается обратный эффект: существенное превышение экспериментальных значений над теоретическими. Условная граница этих двух диапазонов вязкостей расположена примерно около 0,4 сП, где константа скорости тушения совпадает с константой скорости процесса, контролируемого диффузией  $k_g$ . Дальнейший анализ данных работы [7] привел нас к необходимости провести исследования в более широком диапазоне изменений вязкости.

Экспериментальная техника, с помощью которой измерялись времена жизни возбужденных состояний, описана в работах [5–7]. Константы скорости тушения флуоресценции  $k_s$  и триплетного состояния  $k_T$  определялись по формуле

$$k_{ST} = (\tau^{-1} - \tau_0^{-1}) ([O_2])^{-1}, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  и  $\tau$  — времена жизни возбужденного  $S_1$ - или  $T_1$ -состояния соответственно в дегазированном (обескислороженном) и насыщенном воздухе растворов,  $[O_2]$  — концентрация растворенного кислорода. Относительная погрешность определения констант скорости тушения составляла 10% для  $k_T$  и 8% для  $k_s$ . Данные по растворимости кислорода в изопропанол были взяты из литературы [8]. Вязкость растворителя

\* Институт физики им. Б. И. Степанова АН БССР. 220602, Минск, Ленинский пр. 70. БССР.

\*\* Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР. 252028 Киев, пр. Науки 3. УССР.

изопропанола с 5% объемной добавкой толуола для лучшей растворимости порфирина варьировалась изменением температуры от 20 до  $-70^{\circ}\text{C}$ . Численные значения вязкости изопропанола при различных температурах были взяты из [9]. Погрешностью, вносимой в эти данные добавлением толуола, мы пренебрегали. Концентрация мезопорфирина в наших экспериментах находилась в пределах  $5-7 \cdot 10^{-6}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ . Коэффициенты диффузии кислорода и порфирина определялись с помощью эмпирических формул [7].

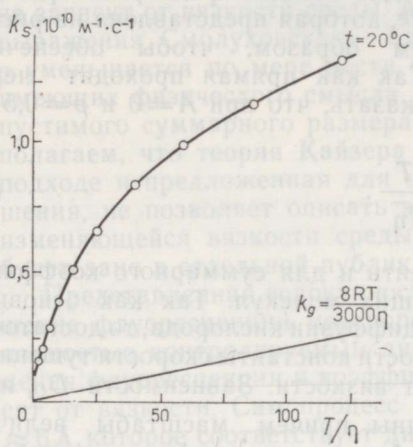


Рис. 1. Зависимость константы скорости тушения флуоресценции мезопорфирина кислородом от фактора  $T/\eta$ .

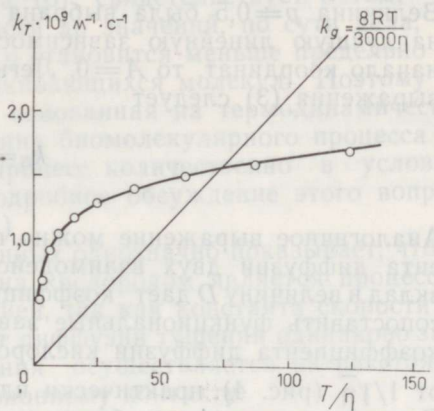


Рис. 2. Зависимость константы скорости тушения триплетного состояния мезопорфирина кислородом от фактора  $T/\eta$ .

Параметры, характеризующие тушение возбужденных  $S_1$ - и  $T_1$ -состояний

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$\eta$ , сП	$k_T \times 10^{-9}$ , (М $\cdot$ с) $^{-1}$	$k_S \times 10^{-10}$ , (М $\cdot$ с) $^{-1}$	$D_{O_2} \times 10^5$ , см $^2 \cdot$ с $^{-1}$	$Q^*$ , $\text{\AA}$	$Q^{**}$ , $\text{\AA}$
20	2,4	1,7	1,35	2,7	6,2	5,0
10	3,26	1,6	1,15	2,3	6,3	5,0
0	4,6	1,5	1,0	1,95	6,45	4,95
-10	6,8	1,4	0,83	1,58	6,7	4,9
-20	10,1	1,3	0,65	1,31	6,5	4,7
-30	14,9	1,15	0,5	1,08	6,2	4,3
-40	23,2	1,0	0,38	0,87	5,8	3,9
-50	37,6	0,9	0,28	0,68	5,45	3,5
-60	66,1	0,7	0,2	0,51	5,45	3,0
-70	121,6	0,5	0,15	0,37	5,5	2,4

\* Расчет по формуле (5).  
 \*\* Расчет по формуле (6).

Результаты измерений и вычисленные на их основании константы скоростей суммированы (таблица) и представлены графически (рис. 1 и 2). Экспериментальные значения константы скорости тушения флуоресценции существенно больше значений, вычисленных по формуле Дебая

$$k_g = 8RT/3000\eta. \quad (2)$$

Более того, даже значения константы скорости тушения триплетного состояния при больших вязкостях ( $\eta \geq 4$  сП) также превышают  $k_g$ , несмотря на влияние спин-статистического фактора, который, по мнению большинства авторов, должен уменьшать константу скорости в девять

раз в сравнении с константой скорости процесса, контролируемого диффузией [10]. И так, представленные на рис. 1 и 2 данные однозначно указывают на неприменимость уравнения Дебая для описания процесса тушения. В этой ситуации, следуя рекомендациям авторов работ [11, 12], которые нашли эмпирическое соотношение

$$k_{ST} \cdot \frac{\eta}{T} = A + B\eta^p, \quad (3)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $p$  — постоянные величины для каждой среды-растворителя, мы построили зависимость  $k_{ST} \cdot \eta/T$  от  $\eta^p$ , которая представлена на рис. 3. Величина  $p=0,5$  была выбрана таким образом, чтобы обеспечить наилучшую линейную зависимость. Так как прямая проходит через начало координат, то  $A=0$ . Легко показать, что при  $A=0$  и  $p=0,5$  из выражения (3) следует

$$k_{ST} = B \frac{T}{\sqrt{\eta}}. \quad (4)$$

Аналогичное выражение можно получить и для суммарного коэффициента диффузии двух взаимодействующих молекул. Так как основной вклад в величину  $D$  дает коэффициент диффузии кислорода, то достаточно сопоставить функциональные зависимости константы скорости тушения и коэффициента диффузии кислорода от вязкости. Зависимости  $D_{O_2}$  и  $k_S$  от  $1/\sqrt{\eta}$  (рис. 4) практически идентичны, причем масштабы величин  $D_{O_2}$  и  $k_S$  на рис. 4 подобраны таким образом, что графики совпадают в пределах погрешности измерений. Величиной коэффициента диффузии порфирина  $D_{\Pi}$  пренебрегаем.

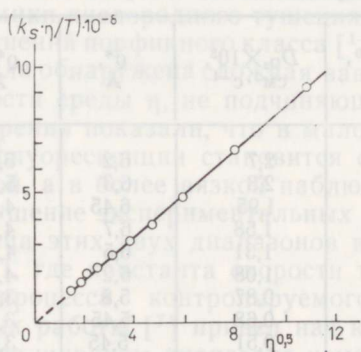


Рис. 3. Зависимость  $k_S \cdot \eta / T 10^{-8}$  от  $\eta^{0,5}$ .

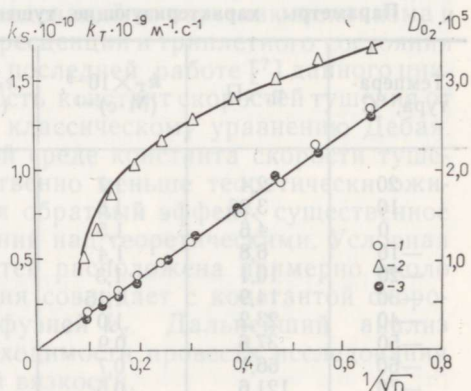


Рис. 4. Зависимость констант скорости тушения  $k_S$  (1),  $k_T$  (2) и коэффициента диффузии  $D_{O_2}$  (3) от  $\eta^{-1/2}$ .

Используя экспериментальные значения  $k_S$ , мы выполнили расчеты радиусов взаимодействия (тушения) флуоресценции  $q$  по классической формуле Смолуховского (5) и с помощью ее модифицированной формы, предложенной Кайзером [13], (6):

$$k_S = 4\pi Dq, \quad (5)$$

$$k_S = 4\pi Dq \cdot C(q), \quad (6)$$

$$\text{где } C(q) = \left( \frac{D_{O_2} - D_{\Pi}}{2D_{O_2}} e^{-\rho/\sqrt{\beta}} + \frac{D_{O_2} + D_{\Pi}}{2D_{O_2}} e^{-\rho/\sqrt{\alpha}} \right)^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\tau_0^{-1} + k_S[\text{O}_2]}{D_{\Pi}}, \quad \beta = \frac{\tau_0^{-1} + k_S[\text{O}_2]}{D_{\Pi} + D_{\text{O}_2}}$$

При решении трансцендентного уравнения (6) использовался итерационный метод Ньютона [14]. Как следует из приведенных в таблице данных, в случае расчета величины радиуса тушения по формуле (5) в пределах относительности погрешности измерений (10%) величина  $q$  не зависит от вязкости среды. Анализ величин  $q$ , полученных с помощью выражения Смолуховского—Кайзера (6), свидетельствует о том, что  $q$  уменьшается по мере роста вязкости до значений, по сути дела, не имеющих физического смысла, т. е.  $q$  становится меньше предельно допустимого суммарного размера сталкивающихся молекул. Поэтому мы полагаем, что теория Кайзера [13], основанная на термодинамическом подходе и предложенная для описания биомолекулярного процесса тушения, не позволяет описать этот процесс количественно в условиях изменяющейся вязкости среды. (Подробное обсуждение этого вопроса будет дано в отдельной публикации.)

Представленная совокупность данных однозначно показывает, что тушение флуоресценции мезопорфирина кислородом является процессом, полностью контролируемым диффузией, так как константа скорости тушения флуоресценции и коэффициент диффузии тушения одинаково зависят от вязкости. Сам процесс тушения осуществляется на расстоянии  $\approx 6 \text{ \AA}$ , которое соответствует диффузионному контакту.

В заключение необходимо отметить, что совокупность данных по тушению кислородом триплетного состояния указывает на более сложный характер этого процесса. Так, константа скорости тушения не подчиняется линейной зависимости от фактора  $1/\sqrt{\eta}$  и не может быть представлена с помощью выражения (3) подбором  $p$ . Кроме того, величина  $k_T$  не следует также аррениусовской зависимости. Все это говорит о том, что тушение триплетного состояния имеет более сложную природу, чем тушение флуоресценции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джагаров Б. М., Салохиддинов К. И., Бондарев С. Л. Биофизика, 1978, **23**, 5, 762—767.
2. Салохиддинов К. И., Бытева И. М., Джагаров Б. М. Опт. и спектр., 1974, **47**, 5, 881—886.
3. Джагаров Б. М., Салохиддинов К. И. Опт. и спектр., 1981, **51**, 5, 841—847.
4. Джагаров Б. М., Гуринович Г. П., Новиченков В. Е., Салохиддинов К. И., Шульга А. М. Хим. физика, 1987, **6**, 8, 1069—1078.
5. Джагаров Б. М., Сагун Е. И., Ганжа В. А., Гуринович Г. П. Хим. физика, 1987, **6**, 7, 919—928.
6. Ганжа В. А., Гуринович Г. П., Джагаров Б. М., Егорова Г. Д., Сагун Е. И., Шульга А. М. Ж. прикл. спектр., 1989, **50**, 4, 618—623.
7. Кагинус Е. И., Ганжа В. А., Джагаров Б. М., Сагун Е. И., Павленко В. Б. Теор. и экспер. химия, 1989, **25**, 2, 161—167.
8. Murov, S. L. Handbook of Photochemistry. New York, Dekker, 1973.
9. Справочник химика. Москва—Ленинград, Химия, 1965, **1**, 993.
10. Kearns, D. R., Stone, A. J. J. Chem. Phys., 1971, **53**, 7, 3383—3389.
11. Alwattar, A. H., Lumb, M. D., Birks, J. B. In Organic Molecular Photophysics, **1**, 8 (ed. J. B. Birks). New York, Wiley, 1973.
12. Ejtink, M. R., Ghiron, C. A. Photochem. Photobiol., 1987, **45**, 6, 745—748.
13. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. Москва, Мир, 1990, гл. 9.
14. Крылов В. И., Бобков В. В., Монастырский П. И. Вычислительные методы, **1**, Москва, Наука, 1976.

Поступила в редакцию  
7/II 1991

**ORGAANILISTE MOLEKULIDE ERGASTATUD ELEKTRONSEISUNDITE HAPNIKUGA KUSTUTAMISE DÜNAAMIKA**

On uuritud mesoporfiiini ergastatud elektronseisundite kustutamist isopropanoolis molekulaarse hapnikuga. On määratud kustutamise kiiruskonstandid ja kustutamisraadiused. Fluorestsentsi kustutamise kiiruskonstandi sõltuvus temperatuurist ja viskoossusest on antud empiirilise seosega  $k_{s\eta}/T = A + B\eta^p$ , kus  $A$ ,  $B$  ja  $p$  on konstandid. Fluorestsentsi kustutamise protsess on difusiooniline, kuna kustutamise kiiruskonstant ja difusioonikonstant sõltuvad ühesuguselt viskoossusest ( $\sim 1/\sqrt{\eta}$ ). Kustutamine toimub kaugustel  $\approx 6 \text{ \AA}$ , s. t. on kontaktne.

*Boris DZHAGAROV, Viktor GANZHA, Yevgeni SAGUN, Georgi GURINOVICH, and Yevgeni KAPINUS*

**THE DYNAMICS OF QUENCHING BY OXYGEN OF EXCITED ELECTRONIC STATES OF ORGANIC MOLECULES**

The quenching of the excited electronic states of mesoporphine by molecular oxygen in isopropanol solutions is studied. The quenching rate coefficients and quenching radii are determined. An empirical relation exists between the fluorescence quenching rate coefficient, temperature, and viscosity  $k_{s\eta}/T = A + B\eta^p$ , where  $A$ ,  $B$ , and  $p$  are constants. The process of fluorescence quenching rate coefficient and diffusion coefficient exhibit a similar dependence on viscosity ( $\sim 1/\sqrt{\eta}$ ). The quenching process is active at distances of  $\approx 6 \text{ \AA}$ , i.e. proceeds via a contact mechanism.

