

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ**

УСПЕХИ ХИМИИ ПОРФИРИНОВ

Том 5

**Ответственный редактор
доктор химических наук, профессор
О. А. Голубчиков**

**Санкт-Петербург
НИИ химии СПбГУ
2007**

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ОБРАЗОВАНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Н. Н. Крук

*Институт молекулярной и атомной физики
Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

ВВЕДЕНИЕ

Основным каналом дезактивации энергии электронного возбуждения тетрапиррольных молекул является интеркомбинационная $S_1 \rightarrow T_1$ конверсия [1 - 3]. Большинство фотоиндуцированных процессов с участием тетрапиррольных молекул также происходит с участием триплетного состояния. В силу этого значительный интерес представляет измерение квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T в тетрапиррольных молекулах.

Вначале кратко рассмотрим способы заселения и дезактивации триплетных состояний тетрапиррольных молекул (рис. 1). Основным способом заселения триплетных состояний является метод импульсного фотовозбуждения, при использовании которого триплетные состояния заселяются в результате протекания внутримолекулярных процессов внутренней (k_{IC}) и интеркомбинационной (k_{ISC}) конверсии в тетрапиррольной молекуле. Методы сенсibilизации и импульсного радиолитического распада используют явление межмолекулярного переноса энергии с триплетных состояний другого соединения или растворителя, соответственно.

В зависимости от частоты возбуждающего излучения фотовозбуждение (k_{exc}) происходит либо в нижнее возбужденное синглетное состояние S_1 , либо какое-то из высших возбужденных синглетных состояний S_i с коэффициентом экстинкции $\epsilon_S(\lambda)$. После поглощения фотона происходит быстрая колебательная релаксация и внутренняя конверсия (k_{IC}) с заселением нижнего возбужденного синглетного состояния S_1 . Следует отметить, что для ряда тетрапиррольных молекул обнаружено, что с процессами внутренней конверсии конкурируют процессы излучательной дезактивации высших синглетных возбужденных состояний. В этом случае наблюдается так называемая «синяя» флуоресценция с квантовым выходом $<10^{-3}$ ($S_{3,4} \rightarrow S_0$ - для свободных оснований порфиринов, $S_2 \rightarrow S_0$ - для металлопроизводных) [3 - 5]. Наконец, нижнее синглетное состояние S_1 дезактивируется в основное состояние S_0 либо излучательно (k_f), либо безызлучательно (k_{IC}), или же в результате интеркомбинационной конверсии (k_{ISC}) заселяет нижнее триплетное T_1 состояние.

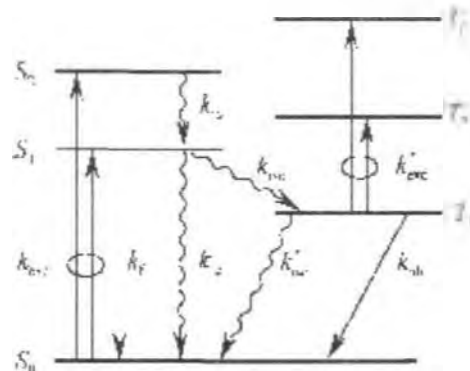


Рис. 1. Упрощенная схема внутримолекулярных процессов, происходящих в тетрапиррольной молекуле при фотовозбуждении

Нижнее триплетное T_1 состояние может дезактивироваться мономолекулярно либо безызлучательно при интеркомбинационной конверсии $T_1 \rightarrow S_0$ (k'_{ISC}), либо излучательно с испусканием кванта фосфоресценции (k_{ph}), а также при столкновениях с не-возбужденными молекулами (S - T -тушение) или с такими же молекулами, у которых заселено T_1 состояние (T - T -аннигиляция). Другой канал дезактивации энергии электронного возбуждения T_1 состояния – межмолекулярный перенос энергии.

Находясь в нижнем триплетном состоянии, молекула может поглотить квант излучения соответствующей частоты (k'_{ex}), в результате чего заселяются высшие возбужденные триплетные состояния T_i . Данное явление носит название триплет-триплетного поглощения и характеризуется коэффициентом экстинкции $\epsilon_T(\lambda)$. Важной проблемой для экспериментатора является установление триплетной природы фотопродукта. Чаще всего для этой цели используется сравнение спектра нестационарного поглощения, измеренного для исследуемого соединения, с известным спектром триплет-триплетного поглощения для соединения, близкого по строению. Для подтверждения триплетной природы наблюдаемого фотопродукта используются, как правило, три факта: а) триплетные состояния эффективно тушатся молекулярным кислородом с константой скорости $(1,0 - 1,5) \cdot 10^9$ (М·с)⁻¹, б) при тушении триплетных состояний с высоким квантовым выходом образуется синглетный молекулярный кислород, который детектируется по характерной синглет-триплетной ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ фосфоресценции с максимумом при ~1270 нм; в) квантовый выход интеркомбинационной конверсии и, как следствие, амплитуда сигнала детектируемого нестационарного триплет-триплетного поглощения увеличивается при введении в раствор тяжелых атомов (эффект внешнего тяжелого атома).

Методы определения величины Φ_T разделяются на две группы: методы, которые основаны на определении коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения, и методы, в которых величина квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T определяется непосредственно. Ниже рассматриваются различные методы определения величины квантового выхода образования триплетного состояния и коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения, обсуждаются границы их применимости, достоинства и недостатки.

МЕТОДЫ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ОБРАЗОВАНИЯ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

Методы прямого определения квантового выхода образования триплетного состояния позволяют определить величину Φ_T без предварительного измерения коэффициентов экстинкции триплет-триплетного поглощения $\epsilon_T(\lambda)$. Данное обстоятельство упрощает метод и позволяет избежать ошибок, связанных с неточностью измерения этих коэффициентов – основным источником погрешности в косвенных методах определения величины Φ_T [6].

Метод Медингера и Уилкинсона

Данный метод был предложен Медингером и Уилкинсоном в 1965 году [7]. В его основе лежит явление внешнего эффекта тяжелого атома, обнаруженное Каша [8]. Сущность явления заключается в том, что влияние тяжелых атомов на интеркомбинационный $S_1 \rightarrow T_1$ - переход проявляется в случае, когда тяжелый атом не связан химически с исследуемым соединением, а входит в состав растворителя или сорастворенного вещества. В работах Соловьева с соавторами было показано, что внешний эффект тяжелого атома в тетрапиррольных соединениях проявляется отчетливо [9 - 11]. Данный

метод успешно использовался многими исследователями при определении квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T в молекулах порфиринов и хлоринов [9 - 13]

Метод Медингера и Уилкинсона сравнительно прост экспериментально. Для определения квантового выхода Φ_T требуется выполнить измерения с помощью техники флуоресцентной спектроскопии и кинетической абсорбционной спектроскопии (флеш-фотолиза). Для выполнения экспериментов необходимо приготовить ряд образцов, которые содержат различные концентрации соединения-добавки с тяжелыми атомами. В качестве добавок используют либо галогенсодержащие растворители, либо галогенидные соли. Для данного ряда образцов измеряется относительный квантовый выход флуоресценции Φ_f/Φ_m (Φ_m – квантовый выход флуоресценции в отсутствие тяжелых атомов) и отношение оптических плотностей триплет-триплетного поглощения $\Delta A_T/\Delta A_{T0}$ (ΔA_{T0} – оптическая плотность триплет-триплетного поглощения, измеренная для невозмущенного образца). Величина оптической плотности триплет-триплетного поглощения пропорциональна числу молекул в триплетном состоянии, поэтому отношение $\Delta A_T/\Delta A_{T0}$ равно Φ_f/Φ_m . Строго говоря, указанное равенство выполняется точно при неизменности спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения при введении в растворитель тяжелых атомов. Выполнение данного условия для тетрапиррольных молекул при концентрациях, требующихся в обсуждаемых экспериментах (до 2 М), было показано в ряде работ [9 - 11].

При увеличении концентрации тяжелых атомов флуоресценция тушится, а триплет-триплетное поглощение увеличивается. Анализ изменений квантовых выходов флуоресценции и оптической плотности триплет-триплетного поглощения приводит к достаточно простому выражению [7,10]:

$$\Phi_m/\Phi_f = \Phi_f(\Delta A_T\Phi_m/\Delta A_{T0}\Phi_f - 1) + 1, \quad (1)$$

которое представляет собой линейную функцию с аргументом $\Delta A_T\Phi_m/\Delta A_{T0}\Phi_f - 1$ и коэффициентом пропорциональности Φ_T (рис. 2). Методом линейной регрессии экспериментальных данных рассчитывается величина квантового выхода образования триплетного состояния в невозмущенной молекуле Φ_T .

Метод Медингера и Уилкинсона содержит одно допущение, которое заключается в том, что изменения величины константы скорости внутренней конверсии k_{IC} полагаются пренебрежимо малыми по сравнению с изменениями константы скорости интеркомбинационной конверсии k_{ISC} . Это допущение основывается на том факте, что тяжелый атом является спин-орбитальным возмущающим фактором и его влияние на константу скорости внутренней конверсии k_{IC} существенно слабее, чем на константу скорости интеркомбинационной конверсии k_{ISC} [10]. Справедливость данного допущения подтверждается независимостью величины Φ_T от природы тяжелого атома и согласием результатов определения Φ_T методом Медингера и Уилкинсона с результатами, полученными с помощью других методов [10, 12 - 13]. Следует подчеркнуть, что поскольку речь идет об изменениях констант скорости внутримолекулярных переходов k_{IC} и k_{ISC} под влиянием тяжелого атома, то метод применим как в случае, когда квантовый выход внутренней конверсии Φ_{IC} пренебрежимо мал, так и в случае, когда он сравним с величинами Φ_f и Φ_T .

Несомненным достоинством метода Медингера и Уилкинсона является существ-

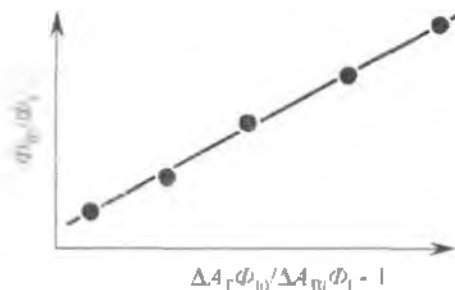


Рис. 2. График для определения квантового выхода образования триплетных состояний методом Медингера и Уилкинсона

венно более высокая точность по сравнению с другими методами (Бауэрса и Портера и с использованием образца сравнения), которая достигается благодаря применению относительных измерений. Метод не накладывает никаких требований на интенсивность и пространственную структуру возбуждающего излучения при определении ΔA_T , необходимо лишь, чтобы излучение было стабильным во время измерения всего ряда образцов

Некоторым неудобством можно считать необходимость приготовления нескольких рабочих растворов, хотя, в то же время, точное значение концентрации тяжелого атома является несущественным. К сожалению, данный метод практически невозможно применить к измерению величины Φ_T для водорастворимых тетрапиррольных соединений, поскольку увеличение концентрации солей (например, обычно используемых галогенидов щелочных металлов) приводит к ярко выраженным эффектам агрегации [14 - 16]

Фотоакустический метод

Фототермальная спектроскопия комплементарна абсорбционной и люминесцентной спектроскопии, так как она базируется на регистрации той части излучения, которая или не взаимодействует с веществом, или не излучается им [17, 18]. С помощью фототермальных методов детектируется только та часть энергии фотовозбуждения, которая конвертируется в тепло в ходе фотоиндуцированного процесса или реакции, т.е. с помощью данного метода можно напрямую исследовать безызлучательные переходы в молекулах. Фототермальные методы дифференцируются по природе используемого эффекта на фотобарические (фотоакустические), когда детектируется фотоиндуцированная звуковая волна, и фоторефрактивные, когда измеряется фотоиндуцированное изменение показателя преломления среды. Фототермальные методы были впервые применены к исследованию триплетных состояний молекул в 1968 году, когда Хен и Голлник определяли с помощью фотоакустического метода квантовый выход образования триплетного состояния Φ_T эозина и его время жизни τ_T [19]. Для изучения триплетных состояний тетрапиррольных молекул методы фотоакустической спектроскопии впервые были применены Кэллсом с соавторами [20] и получили дальнейшее развитие в работах Браславски [17, 21 - 22].

Фотоакустическая спектроскопия с временным разрешением позволяет определить количество энергии, которое высвобождается на каждом шаге фотоиндуцированного процесса q_i [18]. Определение квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T основано на использовании уравнения баланса энергии [17, 18]

$$E_\lambda = \Phi_T E_T + \sum q_i + E_{\text{rel}} \quad (2)$$

где E_λ – поглощенная образцом энергия излучения с длиной волны λ , Φ_T и E_T – квантовый выход флуоресценции и энергия флуоресцентного состояния, $\sum q_i$ – сумма энергий, высвобожденной молекулой безызлучательным путем на каждом шаге релаксации, E_{rel} – энергия, запасенная молекулой после i -го шага релаксации.

Рассмотрим метод фотоакустической спектроскопии применительно к тетрапиррольным молекулам в аэрированных растворах (рис. 3). Время протекания процессов внутренней ($S_2 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$) и интеркомбинационной ($S_1 \rightarrow T_1$) конверсии мало, поэтому энергия, высвобожденная на этих этапах, регистрируется как один интегральный компонент в кинетике дезактивации. Величина q_1 в данном случае содержит три компонента: $E_\lambda - E_{S1}$, представляющий собой энергию, диссипировавшую в тепло в ходе внутренней $S_2 \rightarrow S_1$ конверсии; $(1 - \Phi_T - \Phi_T)E_{S1}$ – тепло, выделенное в ходе внутренней $S_1 \rightarrow S_0$ конверсии; $(E_{S1} - E_{T1})\Phi_T$ – тепло, выделенное в ходе интеркомбинационной конверсии. При

комнатной температуре в аэрированных растворах фосфоресценцией тетрапиррольной молекулы можно пренебречь ввиду малости ее квантового выхода. Тогда величина q_2 будет содержать два компонента: $(\Phi_T - \Phi_A)E_{T1}$ – тепло, выделенное в ходе интеркомбинаторной $T_1 \rightarrow S_0$ конверсии; $(E_{T1} - E_A)\Phi_A$ – избыток тепла, выделенный в ходе переноса энергии с триплетного состояния тетрапиррольной молекулы на молекулярный кислород. Наконец, q_3 представляет собой энергию, запасенную молекулой синглетного кислорода. Фосфоресценцией синглетного кислорода также можно пренебречь ввиду малости ее квантового выхода ($< 10^{-3}$).

Для определения квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T используется величина энергии q_1 , диссипировавшей в тепло при заселении триплетного состояния. В эксперименте непосредственно определяется доля α_1 диссипировавшей в тепло энергии фотовозбуждения E_{λ} , которая связана с величиной q_1 соотношением $q_1 = \alpha_1 E_{\lambda}$. Тогда уравнение баланса энергии может быть переписано в виде:

$$E_A = \Phi_T E_T + \alpha_1 E_{\lambda} + \Phi_T E_T \quad (3)$$

Отсюда после простых преобразований получаем рабочую формулу для определения величины Φ_T

$$\Phi_T = E_A / E_T (1 - \alpha_1 - \Phi_T E_T / E_{\lambda}) \quad (4)$$

Как видно из уравнения (4), для определения величины Φ_T необходимо знание энергии триплетного состояния E_T , которая должна быть определена дополнительно, например, методами фосфоресцентной спектроскопии. Однако, как было отмечено выше, при комнатной температуре квантовый выход фосфоресценции Φ_{ph} у большинства тетрапиррольных соединений невелик и регистрация спектров фосфоресценции в таких условиях является достаточно сложной задачей. В данной ситуации возможно применение величин E_T , которые определены при температуре 77 К, поскольку различие между величинами E_T , измеренными при 77 и 293 К невелико [21]. Данная замена несущественно уменьшает точность определения величины Φ_T .

Фотоакустический метод имеет высокую точность, что является его главным преимуществом. Однако он достаточно трудоемок и требует дорогостоящего экспериментального оборудования. Для определения величины Φ_T необходимо совместное использование техники фотоакустической и фосфоресцентной спектроскопии. В противоположность методу Медингера и Уилкинсона, данный способ применим главным образом для водорастворимых тетрапиррольных молекул, поскольку вода обладает наибольшим объемным коэффициентом расширения среды, что обеспечивает наибольшую амплитуду регистрируемой звуковой волны. Температурная зависимость величины объемного коэффициента расширения среды определяет диапазон возможных рабочих температур при экспериментах от 2 – 4 до 40 – 50° С [17, 18, 21].

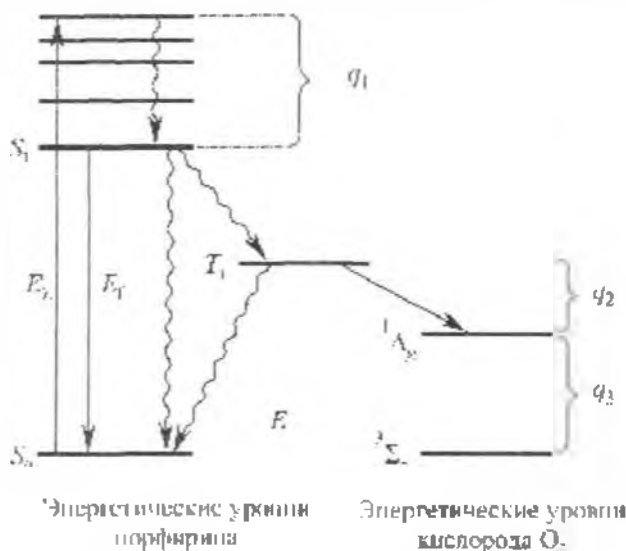


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая диссипацию энергии фотовозбуждения Σq , для тетрапиррольной молекулы в аэрированном растворе

Методы определения квантового выхода образования триплетного состояния с использованием коэффициента экстинкции $\epsilon_T(\lambda)$

Метод был предложен Бауэрсом и Портером в 1967 году при изучении триплетных состояний хлорофиллов *a* и *b* [23]. В ряде работ можно встретить характеристику данного метода как прямого, однако будем придерживаться классификации, согласно которой прямыми считаются те методы, в которых величина Φ_T определяется непосредственно, без использования коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения $\epsilon_T(\lambda)$.

В данном методе квантовый выход образования триплетного состояния находится как отношение числа молекул в триплетном состоянии N_T , которые образовались при фотовозбуждении, к числу поглощенных исследуемым соединением фотонов N_{abs} .

$$\Phi_T = N_T / N_{abs} \quad (5)$$

Число поглощенных фотонов определяется с помощью актинометрирования импульса фотовозбуждения [12, 23 - 25] и расчета доли поглощенных исследуемым соединением фотонов. В первых работах с использованием данного метода, где использовалось немонохроматическое возбуждение, доля поглощенных фотонов определялась с помощью интегрирования по спектру испускания источника света [12, 23 - 25]. При использовании монохроматического излучения лазера доля поглощенных фотонов β определяется по формуле:

$$\beta = 1 - 10^{-A_{exc}}, \quad (6)$$

где A_{exc} – оптическая плотность раствора исследуемого соединения на длине волны возбуждения.

Число триплетных молекул N_T определяется методом кинетической абсорбционной спектроскопии [23, 25]

$$N_T = \Delta A_T / ((\sigma_S(\lambda) - \sigma_T(\lambda))L), \quad (7)$$

где ΔA_T – оптическая плотность триплет-триплетного поглощения, V и L – рабочий объем кюветы и ее длина в направлении фотовозбуждения, $\sigma_S(\lambda)$ и $\sigma_T(\lambda)$ – молекулярные коэффициенты синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения. Молекулярные коэффициенты поглощения связаны с молярными десятичными коэффициентами следующим соотношением:

$$\sigma(\lambda) = \epsilon(\lambda)(1000 \ln 10 / N_A) = \epsilon(\lambda)3,82 \cdot 10^{-21} \text{ [см}^2\text{]}, \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро

Измеренная величина квантового выхода образования триплетного состояния при высокой интенсивности фотовозбуждения меньше истинного значения величины Φ_T . Это обусловлено тем, что импульс фотовозбуждения имеет определенную конечную величину длительности и «на хвосте» импульса значительная часть молекул исследуемого соединения находится в триплетном состоянии [23, 25]. Таким образом, происходит уменьшение поглощения возбуждающего излучения за счет обеднения основного состояния молекул, а также вследствие поглощения фотонов молекулами, находящимися в возбужденном триплетном состоянии и, наконец, из-за повторного возбуждения дезактивировавшихся (безызлучательно или излучательно) молекул. Поэтому наблюдаемые значения Φ_T необходимо экстраполировать к нулевой интенсивности возбуждающего излучения для получения истинной величины квантового выхода образования триплетного состояния [12, 23 - 25].

Достоинством метода Бауэрс и Портера является то, что для определения величины Φ_T необходим один тип экспериментов, хотя в случае, когда величина коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения $\epsilon_T(\lambda)$ для исследуемого соединения неизвестна, требуются и дополнительные эксперименты. Данный метод очень трудоемок и требует использования абсолютных значений ряда величин для расчета величины Φ_T . Это существенно снижает его точность. Поскольку в методе используется актинометрирование и в расчетную формулу входит рабочий объем кюветы, то к пространственной структуре пучка возбуждающего излучения и к стабильности источника фотовозбуждения предъявляются повышенные требования. Однако для данного метода не существует каких-либо принципиальных ограничений на среду для исследуемого соединения и на температуру, при которой проводятся измерения.

Метод с использованием образца сравнения

Процедура относительного актинометрирования с образцом сравнения была предложена Ричардсом и Томасом [26]. Способ определения величины Φ_T с использованием образца сравнения, для которого известен квантовый выход образования триплетного состояния, разработан Амандом и Бенсансоном [27]. Это относительный метод, в котором процедура актинометрирования заменяется измерениями в идентичных условиях для образца сравнения. Принцип метода заключается в сравнении концентрации молекул в триплетном состоянии c_T , которые образуются при фотовозбуждении исследуемого вещества, с концентрацией триплетных молекул, образовавшихся при поглощении такого же количества фотонов для вещества сравнения c_{T0} , для которого известны квантовый выход образования триплетного состояния Φ_{T0} и коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения $\epsilon_{T0}(\lambda)$. Для вычисления величины Φ_T необходимо знание величины $\epsilon_T(\lambda)$ исследуемого соединения, которая должна быть определена дополнительно.

В простейшем случае для исследуемого вещества и для образца сравнения выравниваются оптические плотности на длине волны возбуждения, т.е. выполняется соотношение

$$\epsilon_S(\lambda_{exc})c = \epsilon_{S0}(\lambda_{exc})c_0, \quad (9)$$

где $\epsilon_S(\lambda_{exc})$ и $\epsilon_{S0}(\lambda_{exc})$ – коэффициенты экстинкции синглет-синглетного поглощения на длине волны фотовозбуждения, c и c_0 – концентрации растворов исследуемых молекул и молекул сравнения, соответственно. При таком условии оба вещества поглощают одинаковое число фотонов. При использовании разбавленных растворов с оптической плотностью на длине волны возбуждения $\leq 0,1$ обесценение основного состояния невелико и концентрация молекул в возбужденном состоянии также невелика, что позволяет избежать перепоглощения фотонов.

При выполнении данных условий отношение квантового выхода образования триплетного состояния к концентрации образовавшихся триплетных молекул для исследуемого вещества и образца сравнения равно:

$$\Phi_T/c_T = \Phi_{T0}/c_{T0}. \quad (10)$$

Отсюда после выражения концентрации триплетных молекул через оптическую плотность и коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения получаем уравнение

$$\Phi_T = \Phi_{T0}(\Delta A_T/\epsilon_T(\lambda))(\epsilon_{T0}(\lambda)/\Delta A_{T0}). \quad (11)$$

Следует подчеркнуть, что это выражение применимо, когда на длине волны ре-

гистрации триплет-триплетного поглощения величина его коэффициента экстинкции $\epsilon_T(\lambda)$ много больше величины коэффициента экстинкции синглет-синглетного поглощения $\epsilon_S(\lambda)$, так что последней можно пренебречь. Если же перекрытие спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения существенно и такую длину волны регистрации подобрать не удастся, то в выражении (11) вместо величин $\epsilon_T(\lambda)$ и $\epsilon_{T0}(\lambda)$ должны использоваться разности $(\epsilon_T(\lambda) - \epsilon_S(\lambda))$ и $(\epsilon_{T0}(\lambda) - \epsilon_{S0}(\lambda))$.

В некоторых случаях, когда спектральные характеристики исследуемого образца и образца сравнения в основном и/или возбужденном триплетном состоянии значительно различаются, оказывается нецелесообразным уравнивать оптические плотности на длине волны возбуждения. Более удобно использовать образцы с разными величинами оптической плотности в основном состоянии на длине волны возбуждения, с тем, чтобы получить близкие по амплитуде сигналы триплет-триплетного поглощения [27]. В этом случае выражение (11) следует домножить на коэффициент β_0/β , учитывающий разницу в количестве поглощенных фотонов.

Данный метод благодаря сравнительному с образцом сравнения актинометрированию имеет более высокую точность, чем метод Бауэрса и Портера, и является менее трудоемким [27 - 29]. К источнику фотовозбуждения предъявляется лишь требование стабильности на протяжении выполнения серии измерений, а пространственная структура лазерного пучка для этого метода несущественна. Метод с образцом сравнения, как и метод Бауэрса и Портера, не имеет каких-либо принципиальных ограничений на приготовление образцов и температур, при которой проводятся измерения. Данные обстоятельства делают его более привлекательным для использования, так как техника кинетической абсорбционной спектроскопии в этих двух методах используется одна и та же.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $\epsilon_T(\lambda)$

Метод переноса энергии

Идея метода переноса энергии весьма проста. В кювету помещаются два вещества. Одно из них исследуемое, для которого предстоит измерить величину коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения $\epsilon_T(\lambda)$. Коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения для другого соединения $\epsilon_{T0}(\lambda)$ должен быть известен. В идеальном случае после фотовозбуждения заселяется триплетное состояние одних молекул (или исследуемых, или эталонных), а молекулы другого вещества остаются в основном состоянии. Затем происходит перенос энергии с триплетных состояний возбужденных молекул донора на триплетные состояния молекул акцептора. Таким образом, в методе может использоваться перенос энергии как на молекулы исследуемого соединения, так и с них на молекулы эталонного соединения. Перенос энергии происходит в столкновительном комплексе двух молекул посредством обменных взаимодействий [30]. При этом каждая молекула донора в триплетном состоянии приводит к образованию одной молекулы акцептора в триплетном состоянии. Это значит, что начальная концентрация триплетных молекул донора c_T^D равна конечной концентрации триплетных молекул акцептора c_T^A . Отсюда следует выражение для определения величины $\epsilon_T(\lambda)$:

$$\epsilon_T(\lambda) = \epsilon_{T0}(\lambda) (\Delta A_T / \Delta A_{T0}), \quad (12)$$

где ΔA_T и ΔA_{T0} – оптические плотности триплет-триплетного поглощения для молекул исследуемого и эталонного соединений, соответственно. Для соединения-донора опти-

ческая плотность наведенного поглощения измеряется в максимуме кинетической кривой в нулевой момент времени $t = 0$ после фотовозбуждения, а оптическая плотность наведенного поглощения для соединения-акцептора определяется в момент времени, когда триплетные состояния донора полностью дезактивировались (в пределе $t \rightarrow \infty$).

Такое идеализированное рассмотрение дает ясное представление о принципе метода, однако в практической реализации метод имеет ряд принципиальных сложностей и ограничений. Прежде всего, метод предполагает, что вероятность переноса энергии равна единице – это «сердце метода». Однако такая ситуация реализуется далеко не всегда, что может привести к существенным отклонениям измеренных величин ε_T от истинных значений. Так, величина $\varepsilon_T(\lambda)$ оказывается завышенной, если перенос энергии происходит с исследуемого соединения, и заниженной, если используется перенос энергии на исследуемое соединение. Это основной недостаток метода.

С процессами переноса энергии могут конкурировать другие процессы дезактивации триплетных состояний молекул донора, и, прежде всего, мономолекулярная инттеркомбинационная конверсия в основное состояние. Если в растворе присутствуют другие тушители (например, молекулярный кислород), то триплетное состояние донора эффективно тушится с переносом энергии на них. Поэтому при применении данного метода следует использовать обескислороженные растворы. Наличие конкурирующих каналов дезактивации триплетных молекул донора должно проверяться в каждом конкретном случае.

Дополнительные сложности возникают при определении оптической плотности триплет-триплетного поглощения акцептора ввиду конечности времени жизни его триплетных состояний, что требует дополнительного анализа кинетических кривых наведенного поглощения акцептора [6]. Наконец, при использовании этого метода необходимо избегать процессов фотовозбуждения акцептора.

К достоинствам метода следует отнести то, что для его применения не критично взаимное расположение спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения. Ограничением метода является тот факт, что при выполнении всех вышеперечисленных требований, точность определения величины $\varepsilon_T(\lambda)$ определяется точностью, с которой определено это значение для стандартного соединения.

Метод обеднения основного состояния

Данный метод применим, когда спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения частично перекрываются и имеется возможность детектировать спектральные изменения как в полосе поглощения, так и в области, где поглощение из основного состояния отсутствует [6]. Метод предполагает, что во временном окне измерения оптической плотности триплет-триплетного поглощения (его величина связана с длительностью флуоресценции и для порфиринов составляет 10 – 30 нс) все фотовозбужденные молекулы или возвратились в основное S_0 -состояние, или находятся в триплетном T_1 -состоянии.

Эксперименты проводятся в два этапа. На первом из них определяется концентрация триплетных молекул c_T . Если измерения возможны только в области, где спектры синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения перекрываются, то измерения оптической плотности фотоиндуцированного триплет-триплетного поглощения ΔA проводятся на двух близких длинах волн λ_1 и λ_2 . Они подбираются таким образом, чтобы поглощение из основного состояния существенно различалось. Поскольку спектры триплет-триплетного поглощения, как правило, бесструктурные, то для двух близких значений λ_1 и λ_2 предполагают ту же величину коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения $\varepsilon_T(\lambda_1) = \varepsilon_T(\lambda_2)$ [31]. Концентрация c_T определяется следующим

выражением:

$$c_T = [\Delta A(\lambda_1) - \Delta A(\lambda_2)] / [\epsilon_T(\lambda_1) - \epsilon_S(\lambda_2)] \cdot L, \quad (13)$$

где L – длина кюветы в направлении измерения триплет-триплетного поглощения. Если оказывается возможным детектировать изменения поглощения из основного состояния (обеднение основного состояния) в спектральной области на длине волны λ_1 , где триплет-триплетное поглощение отсутствует или пренебрежимо мало, то величина c_T определяется как:

$$c_T = \Delta A(\lambda_1) / \epsilon_S(\lambda_1) L. \quad (14)$$

На втором этапе определяется непосредственно величина коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения. Для регистрации триплет-триплетного поглощения выбирается длина волны (обозначим ее как λ_3), где поглощение молекулами в основном состоянии отсутствует или пренебрежимо мало. Тогда величина $\epsilon_T(\lambda_3)$ легко находится из выражения

$$\Delta A(\lambda_3) = \epsilon_T(\lambda_3) c_T L, \quad (15)$$

где величина c_T задается выражениями (13, 14)

Данный метод достаточно прост экспериментально и не требует знания величин констант скорости внутримолекулярных процессов. Вместе с тем, как видно из вышеизложенного, он предъявляет строгие требования к взаимному расположению спектров синглет-синглетного и триплет-триплетного поглощения

Метод насыщения триплетного состояния

Если увеличивать интенсивность импульса возбуждающего излучения, то в определенный момент можно полностью перевести все молекулы исследуемого соединения из основного состояния в триплетное [6, 28 - 29]. Для этого необходимо использовать разбавленные растворы, а квантовый выход образования триплетного состояния не должен быть пренебрежимо малым [6]. В таком случае концентрация молекул в возбужденном триплетном состоянии c_T просто равна исходной концентрации вещества в растворе. Метод дает прямую оценку концентрации молекул в триплетном состоянии и, следовательно, величины $\epsilon_T(\lambda)$, что является его главным преимуществом перед другими методами.

В общем случае, когда на длине волны наблюдения имеется существенное поглощение исследуемыми молекулами в основном состоянии, величина коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения определяется следующим выражением.

$$\epsilon_T(\lambda) = (\Delta A_T^{\text{max}} + A) / c_T L, \quad (16)$$

где ΔA_T^{max} – оптическая плотность триплет-триплетного поглощения в максимуме кинетической кривой при насыщении, A – оптическая плотность поглощения исследуемыми молекулами в основном состоянии на длине волны наблюдения. Если на длине волны наблюдения поглощение в основном состоянии отсутствует, то в числителе выражения (16) отсутствует слагаемое A .

Метод относительного актинометрирования

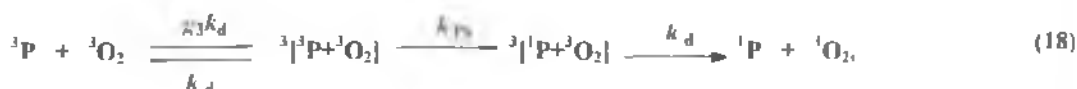
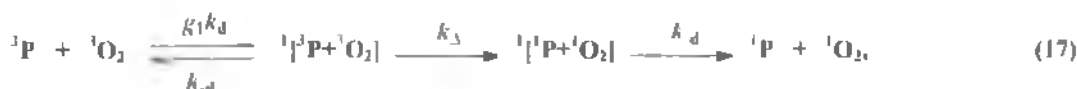
Принцип относительного актинометрирования был описан выше при рассмотрении метода определения квантового выхода образования триплетного состояния с использованием образца сравнения. Формула для определения величины $\epsilon_T(\lambda)$ легко

получается из выражения (11). Очевидно, что при использовании этого метода для исследуемого соединения должна быть известна величина квантового выхода образования триплетного состояния Φ_T .

МЕТОД ОЦЕНКИ ВЕЛИЧИНЫ Φ_T ПО ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

В основе метода оценки величины Φ_T по фотосенсибилизированной люминесценции синглетного молекулярного кислорода лежит явление тушения триплетных возбужденных состояний молекул молекулярным кислородом. Тушение молекулярным кислородом происходит в большинстве случаев путем переноса энергии электронного возбуждения с триплетных состояний тетрапиррольной молекулы на молекулу кислорода в основном состоянии [32]. В результате переноса энергии тетрапиррольная молекула-сенсибилизатор переходит в основное состояние, а в молекуле кислорода заселяется нижнее возбужденное синглетное состояние ($^1\Delta_g$). Фотосенсибилизированное образование синглетного молекулярного кислорода детектируется по характерной синглет-триплетной $^1\Delta_g \rightarrow \Sigma_g^-$ фосфоресценции с максимумом при ~ 1270 нм [33]. В случаях, когда молекула сенсибилизатора имеет соответствующие потенциалы окисления, может реализоваться конкурирующий канал тушения, связанный с переносом электрона на молекулярный кислород [34]. Таким образом, данный метод можно рассматривать как разновидность метода переноса энергии. Отличие заключается в том, что перенос происходит на молекулярный кислород и детектируется по его фотосенсибилизированной люминесценции.

Тушение триплетного состояния тетрапиррольной молекулы (P) молекулярным кислородом может быть описано следующими схемами



где: k_d – константа скорости диффузии, k_{-d} – константа скорости диссоциации столкновительного $[T+O_2]$ -комплекса, $g_1 = 1/9$ и $g_3 = 1/3$ – спин-статистические факторы, которые определяют вероятность образования начального состояния столкновительного комплекса со спинами 0 и 1, соответственно; k_d и k_{TS} – константы скорости внутрикомплексных безызлучательных переходов, приводящих к тушению возбужденных триплетных состояний с образованием и без образования синглетного молекулярного кислорода $^1\Delta_g$.

Из сказанного следует, что данный метод, как один из вариантов метода переноса энергии, имеет главный недостаток, заключающийся в неопределенности вероятности переноса энергии. Вопрос о вероятности образования синглетного кислорода в элементарном акте тушения триплетного возбужденного состояния молекулярным кислородом f^T_d для тетрапиррольных молекул исследовался в цикле работ Джагарова, Сагуна и Гуриновича с соавторами [35 – 39]. Результаты этих исследований обобщены в монографии [40]. Установлено, что для большого числа тетрапиррольных молекул тушение триплетных состояний происходит, как правило, по каналу с образованием

синглетного молекулярного кислорода $^1\Delta_g$ и $f^1_{\Delta} = 1$. Вместе с тем было отмечено, что для некоторых тетрапиррольных соединений величина f^1_{Δ} несколько меньше 1. Таким образом, измеряемая в эксперименте величина квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода $\Phi_{\Delta} = f^1_{\Delta} \Phi_T$ в общем случае должна рассматриваться как оценка нижнего предела величины Φ_T .

При использовании данного метода следует учесть то обстоятельство, что если время жизни возбужденного триплетного состояния τ_T мало ($< 10^{-9}$ с), то даже в случае, когда $f^1_{\Delta} = 1$, метод даст заниженную оценку величины Φ_T . Причина этого заключается в том, что при таких значениях τ_T , в силу конечности величины константы скорости тушения, не все возбужденные триплетные молекулы сенсибилизатора будут потушены молекулярным кислородом, и часть из них дезактивируется мономолекулярно. Доля возбужденных триплетных молекул, которые тушатся кислородом, определяется величиной $1 - \tau_T/\tau_{T0}$, где τ_T и τ_{T0} — времена жизни триплетного состояния сенсибилизатора в аэрированном и обескислороженном растворах, соответственно.

Величина квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода Φ_{Δ} измеряется методом относительного актинометрирования путем использования образца сравнения с известной величиной $\Phi_{\Delta 0}$.

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{\Delta 0} (I/I_0)(\beta_0/\beta), \quad (19)$$

где I и I_0 — интенсивности люминесценции синглетного кислорода. Эти величины могут быть измерены как методами стационарной фосфоресценции, так и с применением люминесцентных методов с временным разрешением. Второй подход технически сложнее, однако обладает преимуществом, которое заключается в том, что если исследуемое соединение тушит синглетный молекулярный кислород, то это легко обнаруживается по уменьшению времени жизни $^1\Delta_g \rightarrow ^1\Sigma_g$ фосфоресценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы по изучению триплетных состояний тетрапиррольных молекул показывает, что для заселения триплетных состояний в большинстве случаев используется метод лазерного фотолиза. Среди методов определения величины квантового выхода образования триплетных состояний Φ_T чаще всего применяется метод с использованием образца сравнения и метод оценки величины Φ_T по величине квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода Φ_{Δ} . При определении величины коэффициента экстинкции триплет-триплетного поглощения $\varepsilon_T(\lambda)$ практически в равной степени используются методы переноса энергии, обеднения основного состояния и насыщения триплетного состояния. Таким образом, настоящий обзор охватывает наиболее простые и часто используемые экспериментальные методы определения характеристик триплетных состояний тетрапиррольных молекул. Данные о величинах квантового выхода образования триплетных состояний Φ_T и квантового выхода фотосенсибилизированного образования синглетного молекулярного кислорода Φ_{Δ} для тетрапиррольных молекул табулированы в современных обзорах [41, 42].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1969. 520 с.
2. Джагаров Б. М., Гуринович Г. П. / Механизмы релаксационных процессов в молекулах хлорофилла и родственных соединений. В кн. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений Л. Наука, 1982. С. 59 – 74.
3. Кузьмицкий В. А., Соловьев К. Н., Цвирко М. П. / Спектроскопия и квантовая химия порфиринов. В кн. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение М.: Наука, 1987. С. 7 – 126.
4. Bajema L., Gouterman M., Rose C. B. // J. Mol. Spectr. 1971. V. 39. P. 421 – 431.
5. Котло В. Н., Соловьев К. Н., Шкирман С. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 1972 – 1976.
6. Carmichael I., Hug G. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1 – 250.
7. Medinger T., Wilkonson F. // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 620 – 630.
8. Kasha M. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 71 – 76.
9. Градюшко А. Т., Машенков В. А., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Цвирко М. П. // Докл. АН СССР, 1968. Т. 182. С. 64 – 67.
10. Градюшко А. Т., Машенков В. А., Соловьев К. Н., Цвирко М. П. // Журн. прикл. спектроскопии, 1968. Т. 9. С. 514 – 518.
11. Дворников С. С., Соловьев К. Н., Цвирко М. П., Градюшко А. Т. // Журн. прикл. спектроскопии, 1976. Т. 25. С. 1011 – 1016.
12. Джагаров Б. М. // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. С. 66 – 68.
13. Градюшко А. Т., Кожич Д. Т., Соловьев К. Н., Цвирко М. П. // Журн. прикл. спектроскопии, 1968. Т. 12. С. 1121 – 1123.
14. Pasternack R. F., Huber R. P., Boyd P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4511 – 4517.
15. Pasternack R. F. // Ann. New York Acad. Sci. 1973. V. 206. P. 614 – 630.
16. Iosif A., Grummit U.-W. // J. Prakt. Chem. 1997. V. 339. P. 420 – 425.
17. Braslavsky S. E., Heibel G. E. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 1381 – 1410.
18. Gensch T., Viapiani C., Braslavsky S. E. / Laser induced optoacoustic spectroscopy. In: Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Academic Press, 1999. P. 1124 – 1132.
19. Hey E., Gollnik K. // Ber. Bunsen-Ges. 1968. V. 72. S. 263 – 266.
20. Callis J. B., Gouterman M., Jones Y. M., Henderson B. H. // J. Mol. Spectr. 1971. V. 39. P. 410 – 420.
21. Gensch T., Braslavsky S. E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 101 – 108.
22. Gensch T., Viapiani C., Braslavsky S. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 10573 – 10582.
23. Bowers P. G., Porter G. // Proc. Royal Soc. London. Ser. A. 1967. V. 296. P. 435 – 441.
24. Bowers P. G., Porter G. // Proc. Royal Soc. London. Series A. 1967. V. 299. P. 348 – 353.
25. Соловьев К. Н., Цвирко М. П., Сапунов В. В. // Журн. прикл. Спектроскопии. 1973. Т. 18. С. 733 – 735.
26. Richards J. T., Thomas J. K. // Trans. Farad. Soc. 1970. V. 66. P. 621 – 632.
27. Amand B., Bensasson R. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 34. P. 44 – 48.
28. Kruk N. N., Dzhangarov B. M., Galievsky V. A., Chirtony V. S., Turpin P.-Y. // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 1998. V. 42. P. 181 – 190.
29. Kalyanasundaram K., Neumann-Spallart M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5163 – 5169.
30. Dexter D. L. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 836 – 844.

31. *Dawson W. R.* // J Opt Soc Amer. 1968 V 58 P 222 – 227.
32. *Гуринович Г. П.* // Журн прикл. спектроскопии 1991 Т 54. С 403 – 411
33. *Schmidt R.* // J Phys. Chem 1996. V 100 P. 8049 – 8052.
34. *Wilkinson F., McGarvey D. J., Olea A. F.* // J Phys Chem 1994 V 98 P 3762 – 3769.
35. *Джагаров Б. М., Салоходдинов К. И.* // Оптика и спектроскопия. 1981 Т. 51 С. 841 – 847.
36. *Джагаров Б. М., Сагун Е. И., Ганжа В. А., Гуринович Г. П.* // Хим физика. 1987 Т. 6. С. 919 – 928
37. *Джагаров Б. М., Гуринович Г. П., Новиченков В. Е. и др.* // Хим физика 1987 Г. 6 С. 1069 – 1078
38. *Капинус Е. И., Ганжа В. А., Джагаров Б. М. и др.* // Теор. эксп химия 1989. Т 25. С 161 – 167.
39. *Джагаров Б. М., Сагун Е. И., Ганжа В. А. и др.* // Хим физика. 1993 Т. 12. С 1232 – 1241
40. *Ганжа В. А., Джагаров Б. М., Сагун Е. И.* / Тушение молекулярным кислородом возбужденных электронных состояний хлорофилла и родственных соединений и фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода В кн.: Фотобиология и мембранная биофизика Минск: Атлантус, 1999 С 244 – 267
41. *Wilkinson F., Helman W. P., Ross A. B.* // J Phys Chem Ref Data 1993 V 22 P 113 – 262.
42. *Redmond R. W., Gamlin J. N.* // Photochem Photobiology. 1999. V 70. P 391 – 475