

НАПРАВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ И ХИМИЧЕСКИХ ДИМЕРАХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зенькевич Э.И.

Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Выяснение природы концентрационных явлений в растворах тетрапиррольных соединений (в том числе и фотосинтетических пигментов) и в настоящее время не теряет своей актуальности. При межцентровых расстояниях $R < 2$ нм (т.е. при концентрациях $C \geq 2 \cdot 10^{-2}$ М или в химических димерах порфиринов) существенными становятся эффекты межхроморофных взаимодействий, которые могут привести к реализации качественно новых каналов дезактивации возбуждения. В докладе представлены результаты исследования такого рода эффектов, полученные для тетрапиррольных соединений на основании комплексного анализа экспериментальных данных и теоретических расчетов.

На основании спектрально-кинетических экспериментов, выполненных для хлорофилла *a* и феофитина *a* в касторовом масле и пленках поливинилбутираля при 293 К было обосновано, что в условиях неоднородного уширения электронных уровней усиление диполь-дипольных взаимодействий между мономерами с ростом $C \geq 5 \cdot 10^{-3}$ М приводит к направленному переносу энергии по мономерам, отличающимся различной энергией взаимодействия с молекулами растворителя в объеме окружающего сольвата, т.е. от сольватов с высокими значениями частоты электронного перехода к сольватам с ее низким значением. В результате, за счет миграции энергии возбуждения с «синих» на «красные» сольваты полоса флуоресценции мономеров сдвигается в длинноволновую область на 5 нм без деформации самого контура интегрального спектра, а также наблюдается батохромное смещение «мгновенных» спектров испускания в течение ~ 15 нс после возбуждающего импульса и обнаруживается монотонное возрастание длительности флуоресценции с увеличением длины волны регистрации.

В симметричных димерах этан-биспорфиринов методами селективного лазерного возбуждения (СЛВ) и выжигания спектральных провалов (ВСП) при 4,2 К исследованы эффекты межхроморофных взаимодействий, также обусловленные неоднородным уширением уровней: 1) при широкополосном возбуждении полуширина $Q(0,0)$ -полосы в спектрах флуоресценции в 1,5 раза меньше по сравнению с таковой для $Q(0,0)$ -полосы в спектрах возбуждения флуоресценции; 2) спектры флуоресценции димера с набором бесфононных линий наблюдаются только при СЛВ на длинноволновом краю $Q(0,0)$ -полосы поглощения; 3) при ВСП на длинноволновом краю $Q(0,0)$ -полосы поглощения регистрируются узкие провалы с полушириной $\delta_{пр} = 2,4$ ГГц. Наблюдаемые эффекты обусловлены тем, что в димере из-за различного взаимодействия двух одинаковых порфиринов с локальным сольватным окружением и при отсутствии корреляции между 0-0 переходами в D-A паре происходит необратимый перенос энергии с одного макроцикла («синего» сольвата) на другой («красный» сольват). Вероятность направленного переноса между идентичными макроциклами в этан-биспорфиринах при 4,2 К составляет $k_{экспер} = 1/\tau_S^D = 10^{11} \text{с}^{-1}$ и существенно превышает значения $k^{теор}$, рассчитанные по интегралам перекрытия бесструктурных спектров.