

Р.Т. Кузнецова¹, Н.С. Савенкова¹, Г.В. Майер¹, П.А. Шатунов²,
А.С. Семейкин²

Физико-химические свойства тетрафенилпорфирина, его октазамещенных и комплексов с металлами в основном и возбужденном состояниях

¹ Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова
при Томском государственном университете

² Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 26.11.2003 г.

Изучены способность к ограничению мощного лазерного излучения (до 400 МВт/см²) растворами тетрафенилпорфирина и его производных, а также спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства этих молекул при возбуждении их в разные электронные состояния излучением разной длины волны и интенсивности. Определены квантовые выходы флуоресценции из S_1 и S_n возбужденных состояний, в ряде случаев выходы и особенности фотопревращений при мощном лазерном возбуждении.

Введение

Изучение физико-химических свойств порфириновых молекул — одна из актуальных проблем современной науки, поскольку порфириновые соединения являются основой многих биологических объектов и живых организмов, взаимодействие которых с электромагнитным излучением УФ-, видимого и ИК-диапазонов позволяет изучать проблемы фотосинтеза, создавать и совершенствовать методики ранней диагностики и лечения многих заболеваний [1, 2]. В последние годы становится важной проблема оптического ограничения мощных лазерных импульсов, т.е. быстрого (в течение импульса) увеличения их поглощения при достаточно высоком начальном линейном пропускании (60–80%). Эта проблема решается как за счет обратного насыщенного поглощения (reverse saturable absorption — RSA) из возбужденных состояний — наведенного поглощения сложных органических молекул, так и за счет термо- и светоиндуцированного рассеяния средой мощного лазерного излучения [3].

Кроме требования интенсивного наведенного поглощения таким соединениям предъявляется еще одно требование — отсутствие усиления собственного вынужденного излучения под действием мощного лазерного излучения. Таким требованиям удовлетворяют фуллерены [3], а также порфирины и порфириноподобные соединения [4], для которых характерны низкие квантовые выходы флуоресценции за счет высоких скоростей внутренней и интеркомбинационной конверсии [1, 2, 4].

В работе [5] проанализированы соотношения между структурой молекул и сечениями поглощения из возбужденных состояний большого ряда

порфириноподобных молекул, на основании чего сделан вывод, что на данный момент нет однозначной связи между изменением сечений поглощения возбужденных молекул и способностью таких молекул к оптическому ограничению (ОО) мощного лазерного излучения в данной области спектра. Это означает, что необходимы дополнительные сведения о физико-химических свойствах молекул, способных к оптическому ограничению.

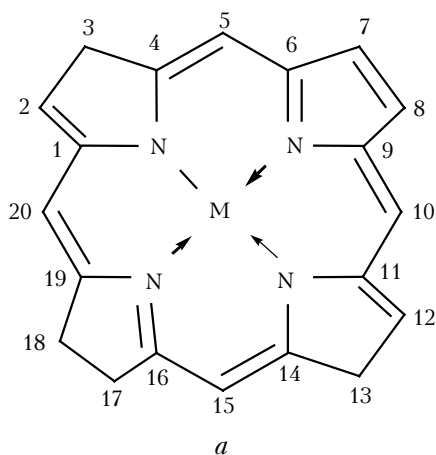
К настоящему времени существует достаточно много сред для ОО видимого и ИК-диапазонов, но практически отсутствуют данные по ограничению мощного излучения в УФ-области. Кроме того, нет данных о фотостабильности порфириновых молекул под мощным лазерным излучением.

В связи с этим цель данной работы заключается в изучении фотофизических и фотохимических свойств тетрафенилпорфирина (ТФП) и некоторых его замещенных при возбуждении в разные электронные состояния, в изучении ОО этими соединениями мощного (до 400 МВт/см²) излучения ХеСl и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера и обсуждении механизма ОО и фотопревращений в этих условиях.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбран ряд тетрафенилпроизводных порфирина в комплексе с разными металлами (МТФП, где М — Zn, Cu, Ni, Co, Eu, In(Cl), Al(Cl)), включая свободное безметальное основание ТФП, безметалльный протопорфирин IX (ПП), а также свободные основания октазамещенных тетрафенилпорфирина, методика синтеза которых описана в [6]. Выбор этих соединений для изучения спектрально-люминесцентных

и фотохимических свойств обусловлен практически применениями металлопорфиринов [7], а также необычной структурой искаженных порфириновых циклов, β -октазамещенных ТФП и связанными с этим уникальными свойствами [8]. В качестве растворителей использованы хлороформ, этилацетат, этанол и 3-нормальный водный раствор HCl (для ПП). Структурные формулы изученных соединений приведены на рис. 1,а.



б

Рис. 1. Структурные формулы (а): 1) тетрафенилпорфирин (ТФП): 5, 10, 15, 20 – C_6H_5 , М – H_2 ; 2) металлтетрафенилпорфирин (МТФП): 5, 10, 15, 20 – C_6H_5 , М – $Zn, Ni, Co, Cu, Eu, Al(Cl), In(Cl)$; 3) протопорфирин IX (ПП): 2, 7, 12, 18 – CH_3 , 3, 8, 13, 17 – $(-CH = COOH)$; 4) октабромтетрафенилпорфирин (ОВТФП): М – H_2 , 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – Br , 5, 10, 15, 20 – C_6H_5 ; 5) октаметилтетрафенилпорфирин (ОМТФП): М – H_2 , 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – CH_3 , 5, 10, 15, 20 – C_6H_5 ; 6) хлориндиевый комплекс тетрафенилпорфирина ($InClOMeTФП$): М – $In(Cl)$, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 – CH_3 , 5, 10, 15, 20 – C_6H_5 ; 7) додекакис(4-фенил)фенилпорфирин (ДФП): М – H_2 , 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 18, 20 – $C_6H_4 - C_6H_5$; 8) додекафенилпорфирин (ДФП): М – H_2 , 2, 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 18, 20 – C_6H_5 и схема экспериментальной установки (б): Ф – фильтры; П – делительная пластина; L1, L2 – цилиндрические линзы; Д – диафрагма; К – кювета с раствором; изм. 1, изм. 2 – измерители оптической энергии

На рис. 1,б приведена схема экспериментальной установки. Для исследования ограничительных свойств приведенных выше соединений в качестве источников возбуждения использовались два лазера. Эксплексный $HeCl$ -лазер с параметрами: длина волны $\lambda = 308$ нм, энергия импульса $E_{имп}$ достигает 40 мДж, длительность импульса $\tau = 10$ нс, излучение которого распространяется в прямоугольном пучке с размерами $1,8 \times 0,8$ см, а фокусируется двумя

скрещенными цилиндрическими линзами, при этом плотность мощности сфокусированного излучения W до 300 МВт/см². Для ограничения излучения в видимой области использовалось излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера со следующими характеристиками: длина волны $\lambda = 532$ нм, энергия в импульсе до 20 мДж, длительность импульса $\tau = 6$ нс, плотность мощности W до $200-300$ МВт/см². Кювета находилась в сходящемся пучке. Поперечный размер падающего пучка составлял от 0,5 до 1 мм и на длине кюветы $l = 0,5$ см практически не изменялся. Начальное пропускание исследуемых растворов T_0 , измеренное на спектрофотометре, составляло от 40 до 70%. При изменении плотности мощности прошедшая и падающая энергии измерялись высокочувствительными измерителями энергии КТП-2 и «Gentec E». Погрешность в определении пропускания составляла не более 6%.

В качестве характеристики оптического ограничения раствора выбран коэффициент ограничения излучения $KO = T_0/T_W$ – отношение линейного пропускания раствора, измеренного с помощью спектрофотометра, к пропусканию при плотности лазерного излучения, равной W .

В том случае, когда наблюдается насыщение пропускания с ростом интенсивности лазерного излучения, т.е. разновидность образующихся после возбуждения поглощающих центров имеет постоянное пропускание и коэффициент поглощения K^* , оценивается эффективное сечение поглощения из возбужденных состояний σ_{532}^* по методике, описанной в [7].

Электронные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометра «Specord M-40», а спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре «Hitachi-850».

Квантовые выходы флуоресценции $\gamma_{фл}$ определялись по методике, описанной в [9, 10]. В качестве эталонов использовались люминофоры с известными значениями квантовых выходов, флуоресценции в той же области, что и исследуемые соединения. Нами в качестве эталонов для определения квантовых выходов обычной флуоресценции были использованы: нильский синий (НС) в этаноле $\lambda_{max}^{фл} = 672$ нм, $\gamma_{фл} = 0,23$ [11]. Для определения квантовых выходов коротковолновой флуоресценции в области 440–480 нм эталонами служили кумарин 1 (К1) в этаноле: $\lambda_{max}^{фл} = 450$ нм, $\gamma_{фл} = 0,73$; кумарин 102 (К102) в этаноле: $\lambda_{max}^{фл} = 475$ нм, $\gamma_{фл} = 0,95$ [12].

Квантовые выходы фотопревращений определялись с помощью спектроскопического метода [10] $\phi = N_p/N_b = [(1 - D/D_0) C_0 N_A V] hv/E_{сум}$, где N_p, N_b – число распавшихся и возбужденных молекул; D_0 и D – оптическая плотность на выбранной длине волны до и после облучения соответственно; C_0 – начальная концентрация молекул; N_A – число Авогадро; hv – энергия возбуждающего кванта, Дж; $E_{сум}$ – суммарная энергия возбуждения, Дж, поглощенная объемом V . Существенным для этого метода является то, что он применяется как для обычного, так и для мощного возбуждения, а поглощение фотопродукта должно быть незначитель-

ным в области поглощения исходного соединения. Ошибка определения квантового выхода фотопревращения составляет 10%.

Результаты и обсуждение

Спектрально-люминесцентные свойства. На рис. 2 и в табл. 1 приведены характеристики поглощения ТФП и его производных, из которых следует, что при замещении протонов пиррольных циклов атомами металлов происходят незначительный сдвиг полосы Соре (узкая высокоинтенсивная полоса вблизи 400 нм на рис. 2) и увеличение ее интенсивности, в длинноволновой области остается одна полоса. В результате β -октазамещения полоса Соре в безметалльных порфиринах испытывает длинноволновой сдвиг и уменьшается по интенсивности, а вместо 4 максимумов в видимой области, как правило, наблюдаются 3 максимума (рис. 2, табл. 1).

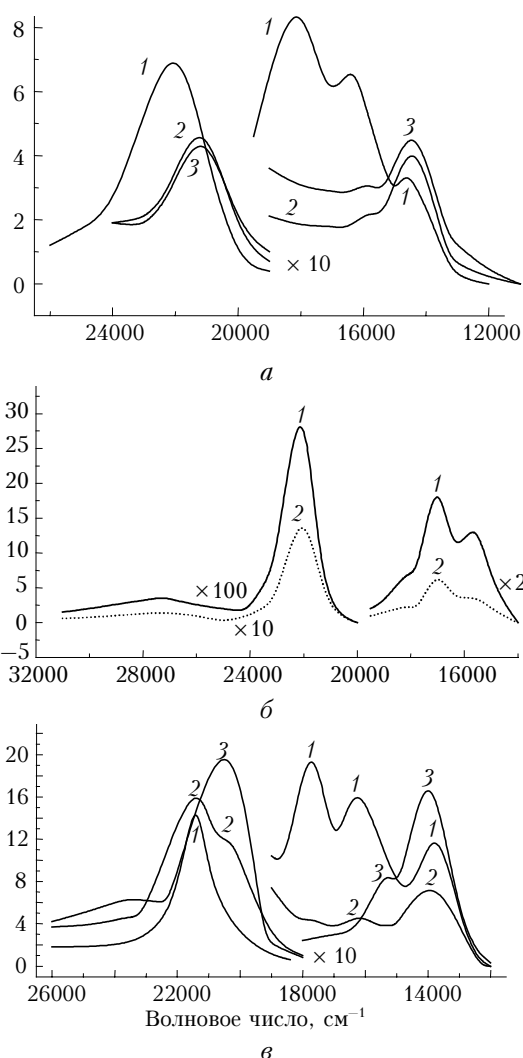


Рис. 2. Спектры поглощения растворов в хлороформе ОМеТФП — а; InClOMeТФП — б; ДФП — в; $c = 2 \times 10^{-4}$ моль/л — кривые 1 (а), 1 (б), 1 (в), $c = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л — 2, 3 (а), $c = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л 2 (б), $c = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л — 2, 3 (в); до облучения ХеСl-лазером — 1, 3 (а); 1, 2 (б); 1, 2 (в); после облучения ХеСl-лазером — 2 (б), 3 (в)

Таблица 1

Спектральные свойства порфириновых соединений			
Соединение, растворитель, концентрация, моль/л	$\nu_{\max}^{\text{полг}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon_{\max}^{\text{полг}}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$	$\Delta\nu = \nu_{\max}^{\text{C}} - \nu_{\max}^{\text{C+1}}, \text{см}^{-1}$
ТФП в этилацетате	24 200	400 000	4700
	(Соре)	18 400	
	19 500	8 000	
	18 300	5 100	
	16 950	5 400	
ZnТФП в этилацетате	23 800	472 000	5850
	(Соре)	17 950	
(AlCl)ТФП в этилацетате	23 600	314 000	5850
	(Соре)	17 750	
(InCl)ТФП в этилацетате	23 600	540 000	5800
	(Соре)	18 500	
CuТФП в этилацетате	24 200	484 000	5700
	(Соре)	17 900	
ПП в 3N HCl	24 400	278 000	6400
	(Соре)	17 950	
ОМеТФП в хлороформе $c = 2 \cdot 10^{-4}$ Нейтральная форма	22 000	187 500	4000
	(Соре)	18 000	
	18 000	11 250	
	16 600	8 500	
ОМеТФП в хлороформе $c = 6 \cdot 10^{-6}$ Ионная форма	21 100	350 000	5300
	(Соре)	15 800	
	15 800	19 200	
	14 500	41 700	
(InCl)ОМеТФП в хлороформе $c = 2 \cdot 10^{-4}$	22 100	194 000	5600
	(Соре)	17 000	
	15 600	5 300	
ОВгТФП в хлороформе $c = 1,5 \cdot 10^{-4}$	21 200	177 000	3800
	(Соре)	17 400	
	15 900	11 400	
ДФП в хлороформе $c = 2 \cdot 10^{-4}$ Нейтральная форма	21 400	176 000	3700
	(Соре)	17 700	
	16 300	10 300	
	13 800	7 900	
ДФП в хлороформе $c = 3 \cdot 10^{-5}$ Ионная форма	20 400	174 000	6300
	(Соре)	14 100	
ДФП в хлороформе $c = 2,7 \cdot 10^{-5} +$ +3M ДМА Нейтральная форма	21 400	176 000	3700
	(Соре)	17 700	
	16 300	10 650	
	13 800	6 000	
ДКФП в хлороформе $c = 10^{-4}$ Нейтральная форма	21 100	260 000	3300
	(Соре)	17 700	
	16 200	17 000	
	13 800	10 750	
ДКФП в хлороформе $c = 2 \cdot 10^{-6}$ Ионная форма	19 800	230 000	6000
	(Соре)	13 800	

Замечено концентрационное изменение спектрально-люминесцентных характеристик октазамещенных ТФП в хлороформе: при концентрациях

$\leq 10^{-5}$ моль/л полосы Сорс в спектрах поглощения смещаются в длинноволновую область; в видимой области вместо трех максимумов формируется одна полоса (рис. 2, сравнить кривые 1, 2 (рис. 2,а) и 1, 2 (рис. 2,б)), спектры флуоресценции при этом также изменяются (рис. 3, кривые 3 и 4, 5 и 6).

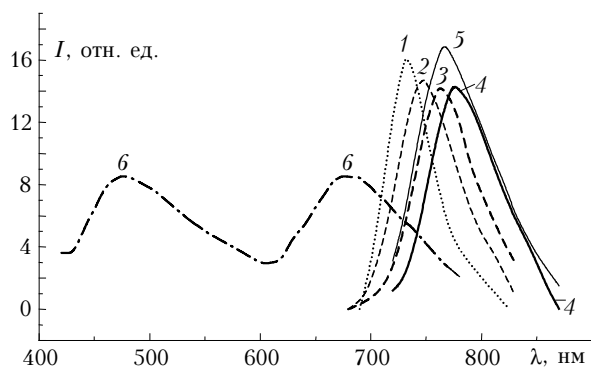


Рис. 3. Спектры флуоресценции в хлороформе ОМеТФП – кривая 1, ДФП – 2, 3, ДКФП – 4, 5, InClOMeTФП – 6; $c = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л – 5; $8 \cdot 10^{-6}$ – 6; 10^{-5} – 2; $4 \cdot 10^{-5}$ – 3; $8 \cdot 10^{-5}$ – 1, 4; $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм – 6; 455 – 1; 470 – 2, 3; 710 – 4, 5

Мы полагаем, что при уменьшении концентрации октазамещенных ТФП в хлороформе создаются условия для образования ионной формы, свя-

занной с присоединением протона из раствора к одному из внутренних атомов азота пирролиновых циклов, поскольку основность ОМеТФП, ДФП, ДКФП существенно увеличивается за счет электроно-донорных свойств заместителей (см. рис. 1). Следует отметить, что сдвиг полос Сорс при переходе от нейтральной формы к катионной происходит в длинноволновую область, а S_0-S_1 полос поглощения и флуоресценции – в коротковолновую (см. табл. 1, рис. 2 и 3). Это подтверждается добавлением диметиламина (ДМА) в раствор ДФП (табл. 1) и согласуется с результатами, приведенными в [13] для ДФП и OEtHTФП, где эти формы получены в бензоле (нейтральная) и в метаноле (катион). Что касается наличия протонов в хлороформе, то известно [1], что на свету в этом растворителе могут образовываться «следы» HCl ($\leq 10^{-3}-10^{-4}$ моль/л). В случае электроноакцепторного замещения (ОВгТФП) качественных изменений спектров поглощения в зависимости от концентрации не выявлено. Флуоресценция ОВгТФП отсутствует, что обусловлено высокой скоростью интерконверсии в связи с наличием 8 «тяжелых» атомов брома.

Изучение флуоресцентных свойств представленных порфиринов показало, что многие из них при возбуждении в полосу Сорс флуоресцируют не только из нижнего S_1 («красная» флуоресценция), но и из высоковозбужденного S_n («синяя» флуоресценция) (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Квантовые выходы флуоресценции

Соединение	$\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм					$\lambda_{\text{возб}} = 526$ нм	
	$\lambda_{\text{фл.С}}^{\text{max}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}}^{\text{C}}$	$\lambda_{\text{фл.К}}^{\text{max}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}}^{\text{K}}$	$\gamma_{\text{фл}}^{\text{сумм}} = \gamma_{\text{фл}}^{\text{C}} + \gamma_{\text{фл}}^{\text{K}}$	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$, нм	$\gamma_{\text{фл}}^{\text{K}}$
ТФП в этаноле	нет флуорес.		653	0,063	0,063	600	0,045
ТФП в этилацетате	нет флуорес.		652	0,099	0,099	652	0,106
CuTФП в этилацетате	440	0,004			0,004	нет флуорес.	
CoTФП в этилацетате	460	<0,001			<0,001	нет флуорес.	
ZnTФП в этилацетате	465	0,024	597	0,077	0,101	600	0,056
NiTФП в этилацетате	440	0,002	650	<0,001	<0,003	648	<0,001
(AlCl)TФП в этилацетате	430	не опред.	604	0,052	0,052	604	0,036
InClTФП в этилацетате	432	0,005	605	0,005	0,01	602	0,04
EuTФП в этилацетате	455	0,004	648	0,041	0,081	650	0,003
ПП в 3N HCl	465	<0,001	606	0,133	0,134	не опред.	не опред.
ДФП в хлороформе	нет флуорес.		755	0,007	0,007	750	0,002
ОМеТФП в хлороформе	нет флуорес.		715	0,018	0,018	740	0,005
InClOMeTФП в хлороформе	475	не опред.	675	0,009	0,009	675	0,005

* Приведен наиболее интенсивный максимум.

Наиболее интенсивной «синей» флуоресценцией обладает ZnТФП, о котором упоминалось в [14, 15], однако наши результаты показали, что практически все ТФП с металлами имеют «синюю» флуоресценцию, даже те из них, которые при возбуждении в S_0-S_1 полосу не флуоресцируют из S_1 -состояния (CoТФП, CuТФП). Свободные основания (безметалльные порфирины) при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм обладают только «красной» флуоресценцией.

Квантовый выход «красной» флуоресценции, измеренной при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, почти во всех случаях (за исключением ТФП и InClТФП) превышает ее квантовый выход, измеренный при возбуждении в длинноволновую полосу ($\lambda_{\text{возб}} = 526$ нм, табл. 2). В растворе OMeТФП в хлороформе эти различия обусловлены тем, что при разном возбуждении флуоресцируют разные формы: при $\lambda_{\text{возб}} = 526$ нм с $\lambda_{\text{max}} = 740$ нм флуоресцирует нейтральная форма, а при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм с $\lambda_{\text{max}} = 715$ нм – ионная форма, квантовый выход которой равен 0,018, т.е. в 3,6 раза выше, чем нейтральной. В случае ДФП при $\lambda_{\text{возб}} = 526$ нм флуоресцирует катион ($\lambda_{\text{max}}^{\text{катион}} = 750$ нм), а при коротковолновом возбуждении может примешиваться еще и нейтральная форма, так как концентрация в этом случае (для сохранения одинакового поглощения на $\lambda_{\text{возб}}$) несколько выше ($3 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л соответственно). В остальных случаях флуоресцирует одна и та же форма, а различия в квантовых выходах, небольшие смещения максимумов флуоресценции (2–3 нм) и перераспределения в них интенсивностей могут быть связаны с возможностью проявления неравновесных процессов в дезактивации энергии возбуждения, результатом которых является «синяя» флуоресценция.

Следует отметить, что «синяя» флуоресценция возникает в тех соединениях, для которых характерен достаточно большой интервал ($> 5000 \text{ см}^{-1}$) между полосой Sore и следующей длинноволновой полосой ($\Delta\nu = \nu^{\text{C}} - \nu^{\text{C}+1}$, см. табл. 1), так что излучательные процессы из высоковозбужденного состояния могут конкурировать с внутренней конверсией, например, как в случае с азуленом. Там, где этот интервал меньше 5000 см^{-1} (ТФП, ДФП, ДКФП – нейтральные формы, и т.п.), излучение наблюдается как обычно, только из S_1 -состояния (сравнить табл. 1 и 2). По-видимому, кроме интервала необходимо учитывать еще и другие параметры молекул, чтобы объяснить особенности в излучательных характеристиках. Например, в работе [15] при обсуждении процессов излучения из высоковозбужденного состояния на примере магнийпорфирина (MgП) учитывается еще и четность промежуточных состояний, получаемая в квантово-химических расчетах. При достаточно высокой интенсивности возбуждения «синяя» флуоресценция наблюдается в некоторых случаях и при возбужденных в длинноволновую область (2-я гармоника Nd:YAG-лазера [14]) в результате ступенчатого заселения высоковозбужденных S_n -состояний или триплет-триплетной аннигиляции.

Наличие «синей» флуоресценции является подтверждением того, что время жизни S_n возбужденных состояний в порфириновых соединениях такого же порядка, как $\tau_{\text{фл}}$, поскольку определяется радиационными процессами. Это означает, что S_n -состояния могут наряду с триплетными состояниями участвовать в процессах насыщенного поглощения при возбуждении мощными импульсами наносекундной длительности, т.е. ограничивать оптическое излучение. Кроме того, как следует из табл. 1 и 2, ДФП, ДКФП, OMeТФП в хлороформе могут поглощать и излучать как в нейтральной, так и в катионной формах. Сдвиги соответствующих полос между нейтральной и катионной формами свидетельствуют о том, что основность этих молекул (эффективность присоединения протона из растворителя) существенно увеличивается при возбуждении в полосу Sore и незначительно уменьшается при возбуждении в S_1 -состояние, что также может быть причиной изменения поглощения в результате возбуждения мощным излучением. Методика оценки основности органических молекул в возбужденных состояниях описана в [16, 17].

Ограничение мощного лазерного излучения. Оптическое ограничение мощного излучения проявляется в уменьшении начального (линейного) пропускания с увеличением интенсивности падающего излучения (рис. 4).

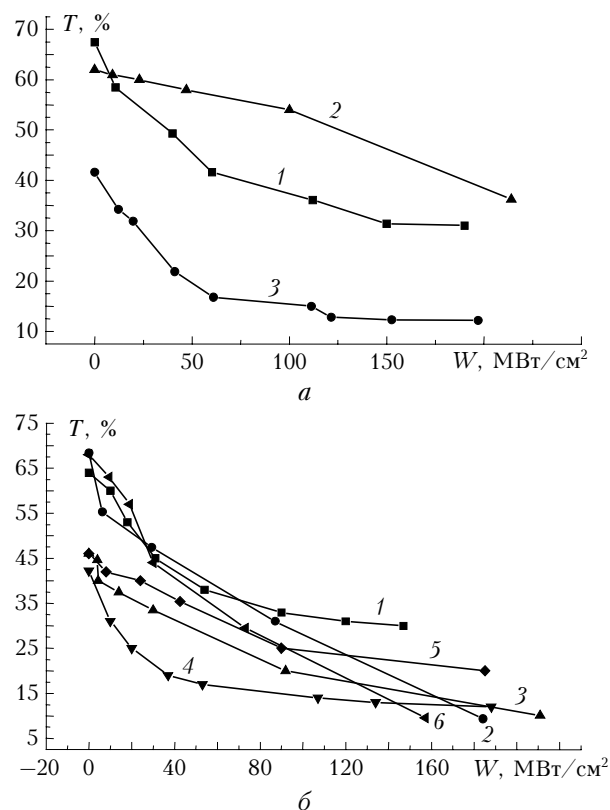


Рис. 4. Пропускание OMeТФП – а, ДФП – б в хлороформе излучения XeCl – кривые 3 (а), 1, 2, 5, 6 (б) и 2-й гармоники Nd:YAG-лазера 3, 2 (а), 3, 4 (б) в зависимости от интенсивности излучения. Добавка: 3 моль/л ДМФА – 5, 6 (б)

Из рис. 4 видно, что характер ослабления лазерного излучения (ход кривых) зависит от структуры и концентрации молекул, растворителя и добавок в него, а также от длины волны лазерного излучения. В табл. 3 приведены характеристики ОО мощного излучения ХеСl (308 нм) и 2-й гармоники Nd:YAG- (532 нм) лазера растворами октазамещенных ТФП в сравнении с незамещенными. Из табл. 3 видно, что ОВrТФП ограничивает лазерное излучение Nd:YAG лучше, чем ТФП, причем увеличение концентрации молекул (т.е. уменьшение начального пропускания T_0^{532}) увеличивает коэффициент ограничения: $KO_{532} = 4,6$ и $6,3$ по сравнению с $KO_{532} = 5$ для ТФП.

Эти результаты показывают, что основной вклад в ОО 2-й гармоники Nd:YAG-лазера вносят T -состояния ОВrТФП, имеющее более эффективное сечение поглощения по сравнению с основным состоянием: $\sigma_{532}^* = 8,9 \cdot 10^{-17}$ и $\sigma_{532} = 2,8 \cdot 10^{-17}$ см² соответственно. Кривые $T(W)$ для ОВrТФП и ОMeТФП испытывают насыщение с ростом W , т.е., начиная с $W \approx 50$ МВт/см², практически все молекулы переходят в T -состояние, выход которого близок к единице, как следует из-за отсутствия флуоресценции ОВrТФП.

Увеличение KO_{532} с ростом концентрации обусловлено увеличением коэффициента поглощения из триплетного состояния, равного $K^* = \sigma^* N$, где N – концентрация молекул. Остальные соединения в выбранном интервале ограничивают это излучение хуже, чем ТФП, что связано с уменьшением выхода триплетов: выход триплетов для ДФП и ОEtТФП, как следует из [13], $\phi_T^{ДФП} = 0,29$, $\phi_T^{OEtТФП} = 0,34$, а для ТФП в обескислороженном растворе $\phi_T = 0,84$ [14]. С другой стороны, излучение ХеСl-лазера ослабляется октазамещенными соединениями более эффективно, чем ТФП (табл. 3), $KO_{308}^{ДФП} = 7,1; 6; 4,5$ и т.д. против $KO_{308}^{ТФП} = 1,2$,

причем уменьшение концентрации ДФП в 4 раза ведет к увеличению KO_{308} . Зависимость $T(W)$ при уменьшении концентрации ДФП становится линейной (кривые 2 и 6 на рис. 4,б), т.е. существенно отличается от других кривых.

Эту особенность мы связываем с существованием ион-нейтрального равновесия в этих растворах: ионная форма, преобладающая в основном состоянии ДФП при уменьшении его концентрации, ограничивает излучение на $\lambda = 308$ нм более эффективно, чем нейтральная. Добавление ДМФА смещает равновесие в сторону ионной формы, как следует из спектров поглощения и флуоресценции, и увеличивает KO_{308} (от 6 до 7,1, табл. 3).

Важную роль в ОО этими соединениями играет сдвиг ион-нейтрального равновесия при возбуждении: увеличение выхода ионной формы при возбуждении в УФ и его уменьшение при возбуждении S_1 по отношению к основному состоянию. Это подтверждается изменением спектров поглощения растворов ДФП и ОMeТФП, подвергшихся облучению мощным излучением ХеСl-лазера (см. рис. 2).

Что касается СInОMeТФП, то наличие тяжелых атомов In в качестве координирующего металла и Cl в качестве аксиального лиганда убирает возможность изменения ион-нейтрального равновесия по атому азота, но увеличивает вероятность интерконверсии. Это выражается в увеличении KO_{532} даже при высоком начальном пропускании (см. табл. 3).

Эти результаты показывают, что ОО обусловлено как более интенсивным (по сравнению с начальным) поглощением в канале триплетных состояний, так и смещением ион-нейтрального равновесия в синглетно-возбужденных состояниях, приводящим к изменению характеристик поглощения. Кроме того, образование ионных форм при возбуждении перспективно для изменения пропускания по механизму светорассеяния, что предстоит изучить в дальнейшем.

Таблица 3
Характеристики оптического ограничения растворов ТФП и его замещенных в хлороформе

Соединение, концентрация, моль/л, добавка, моль/л	T_0^{308} , %	T_0^{532} , %	W , МВт/см ²	KO_{308}	KO_{532}	$\sigma_{01}^{532} \cdot 10^{17}$, см ²	$\sigma_{01}^{532*} \cdot 10^{17}$, см ²
ТФП	70		170	1,2			
ТФП		70	250		5	2,3	8,5
ОMeТФП $2 \cdot 10^{-5}$		67	190		2,2		
ОMeТФП $6 \cdot 10^{-6}$	66		230	3			
ОMeТФП $8 \cdot 10^{-5}$		42	200		3,3		
(InCl)ОMeТФП		85	390		4,6		
ОВrТФП $2,5 \cdot 10^{-5}$		67	190		2,8		
ОВrТФП $1,4 \cdot 10^{-4}$		43	190		6,3	2,8	8,9
ОВrТФП 10^{-4} + ДМФА 3		65	190		4,6		
ОВrТФП + ДМФА 3	40		195	4,5			
ОВrТФП $2 \cdot 10^{-5}$ + ДМФА 3	65		160	1,2			
ДФП $4 \cdot 10^{-5}$	46		200	3,8		3,4	10
ДФП 10^{-5}	68		190	6			
ДФП $4 \cdot 10^{-5}$		46	150		2,1		
ДФП $8 \cdot 10^{-5}$		42	210		3,8		
ДФП + 10^{-5} + ДМФА 3	68		170	7,1			
ДКФП $1,4 \cdot 10^{-5}$		43	190		1,8		
ДКФП $2 \cdot 10^{-4}$	64		185	1,4			

Фотопревращения порфириновых соединений при мощном лазерном возбуждении. Как видно из спектров поглощения, приведенных на рис. 2, результатом облучения XeCl-лазером растворов ДФП и ОМеТФП является смещение ион-нейтрального равновесия в ионную сторону (ср. кривые 2 и 3). Для получения более общей картины фотопревращений порфиринов были изучены спектральные изменения незамещенного ТФП, ZnТФП и ПП в хлороформе и этилацетате под действием 2-й гармоники Nd:YAG (рис. 5).

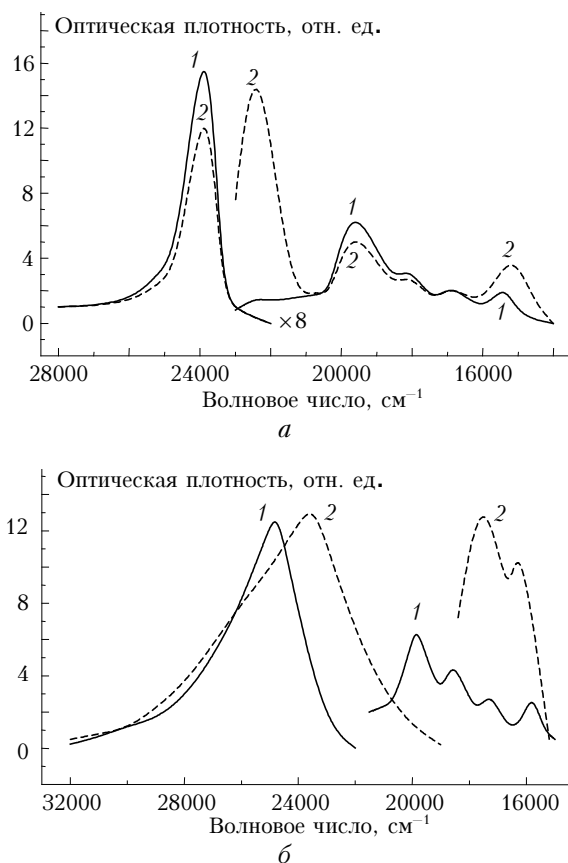


Рис. 5. Спектры поглощения ТФП в хлороформе — а, ПП в этилацетате — б до облучения — кривые 1 (а, б) и после облучения 2-й гармоникой Nd:YAG-лазера — 2 (а, б); $c = 4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л — 1, 2 (б), $1 \cdot 10^{-4}$ — 1, 2 (а)

В хлороформе осуществляются эффективные фотопревращения ТФП и ZnТФП: интенсивность всех полос поглощения уменьшается, и образуется новое поглощение на $\lambda_{\max} = 22400 \text{ см}^{-1}$ (полоса Со-ре) и $\lambda_{\max} = 14000 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5). В спектре флуоресценции облученного ТФП появляется новая полоса с максимумом в области 680–690 нм. Квантовые выходы фотопревращений, определенные по этим изменениям сразу после облучения (в течение 3–5 мин), составляют $\gamma_{\text{ТФП}} = 10^{-2}$, $\gamma_{\text{ZnТФП}} = 2 \cdot 10^{-2}$. В этилацетате фотостабильность этих соединений более чем на 2 порядка увеличивается ($\gamma < 10^{-4}$). С другой стороны, ПП в этилацетате испытывает существенные фотопревращения, однако квантовый выход в данном случае определить не удалось, так

как поглощение фотопродуктов практически во всей области перекрывается со спектром поглощения исходного соединения (рис. 5, б). Из рис. 5, б видно, что максимумы поглощения фотопродукта ПП в этилацетате близки к максимумам поглощения дипротонированной формы ПП, полученной в 3N HCl (см. табл. 1). Очень интересным является тот факт, что все эти фотопревращения обратимы в темновых условиях: через 2–3 ч после облучения спектры поглощения и флуоресценции ТФП, ZnТФП, ПП восстанавливаются практически полностью. Принимая во внимание это явление, а также результаты, приведенные в [18], мы считаем, что первичным фотопродуктом порфиринов при мощном лазерном облучении являются заряженные формы, связанные с переносом электрона или протона. Восстановление порфиринов в темновых условиях связано с обратным переносом заряда, причину которого, а также роль растворенного кислорода в таком переносе предстоит выяснить в дальнейших исследованиях.

Заключение

Проведенные исследования показали, что изученные порфирины — октазамещенные ТФП и комплексы с металлами — обладают уникальными фотофизическими свойствами, позволяющими наблюдать излучение не только из S_1 , но и из высоковозбужденного состояния, и представляют практический интерес для применения их в качестве ограничителей оптического излучения по механизму обратного насыщенного поглощения. Кислотно-основное равновесие в растворе хлороформа, характерное для ДФП, ДКФП, ОМеТФП, представляет интерес для исследования ОО по механизму светоиндуцированного рассеяния.

Фотопревращения порфиринов при мощном лазерном возбуждении, обнаруженные в наших экспериментах, связаны с образованием заряженных форм и не препятствуют их использованию в качестве ограничителей мощного лазерного излучения, поскольку заряженные формы также обладают эффективным ОО, а порфирины после темнового периода восстанавливаются и могут использоваться снова.

1. *Успехи химии порфиринов*. Т. 2 / М.И. Базанов, Б.Д. Березин, Д.Б. Березин, и др. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. 336 с.
2. *Успехи химии порфиринов*. Т. 3 / В.Г. Адрианов, М.И. Базанов, Б.Д. Березин и др. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2001. 359 с.
3. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Говронская Е.А., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Каменцев А.Г., Краснопольский В.Е., Смирнов В.А., Соснов Е.Н. О механизме оптического ограничения лазерного излучения фуллереносодержащими средами // *Оптика и спектроскопия*. 1989. Т. 87. Вып. 5. С. 845–852.
4. Sevian A., Ravikanth M., Kumar G.R. Optical limiting in short chain basket handle porphyrins // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 263. P. 241–246.
5. O'Flatherty S.M., Hold S.V., Cook M.Y., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.Y. *Molecular Engineering*

- of Peripherally and Axially Modified Phtalocyanines for Optical Limiting and Nonlineas Optics // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. № 1. P. 19–32.
6. Савенкова Н.С., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В., Шатунов П.А., Семейкин А.С. Спектрально-люминесцентные характеристики β -октазамещенных производных тетрафенилпорфирина // IX Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов: Тр. конф. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 215–216.
 7. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Васильев А.В., Филитов Д.Н., Тельминов Е.Н., Каботова Н.С., Сваровская Н.В., Подгаецкий В.М., Резниченко А.В. Ограничение мощного оптического излучения органическими молекулами. II. Порфириновые и фталоцианиновые соединения // *Квант. электрон.* 2003. Т. 33. № 12 (в печати).
 8. Li M., Xu Z., You X., Zheng X., Wang H. Photo-physical properties of dodecaphenylporphyrins with different substituents // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 288. P. 459–463.
 9. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: МГУ, 1989. 280 с.
 10. Кузнецова Р.Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск, 2000. 320 с.
 11. Rudiger S., Drexhage K.H. Fluorescence quantum yield of oxazine and carbazine Laser Dyes // *J. Luminescence.* 1981. V. 24–25. P. 709–712.
 12. Jones D. II, Jeckson W. Medium effects on fluorescence quantum yield on lifetime for coumarine laser dyes // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 82. № 2. P. 391–395.
 13. Charlesworth P., Truscott T.Q., Kessel D., Medforth C.Y., Smith K.M. Photophysical studies of Substituted Porphyrins // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V. 90. N 8. P. 1073–1076.
 14. Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н., Цвирко М.П. Спектроскопия и квантовая химия порфиринов // *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* / Под ред. Н.С. Ениколопян. М.: Наука, 1987. С. 7–126.
 15. Kuzmitsky V.A. The even symmetry excited states of porphyrin metal complexes // IX Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов: Тр. конф. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 148–149.
 16. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 505 с.
 17. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Таверизова М.А. Спектроскопическое изучение переноса протона в основном и возбужденном состояниях производных кумарина // *Химия выс. энергий.* 2003. Т. 37. № 4. С. 287–293.
 18. Гуринович В.В., Цвирко М.П. Квантовая эффективность фотоокисления порфиринов галогенметанами в растворах // *Ж. прикл. спектроскопии.* 2001. Т. 68. № 1. С. 82–87.

R.T. Kuznetsova, N.S. Savenkova, G.V. Mayer, P.A. Shatunov, A.S. Semeikin. Physical-chemical properties of the tetraphenylporphyrins, its octasubstituents and complexes with metals in the ground and excited states.

The ability for limitation of powerful laser radiation (up to 400 MW/cm²) by solutions of TPP and its derivatives, as well as spectral luminescent and photochemical properties of these molecules at their excitation to different electronic states by radiation of different wavelength and intensity were investigated. The quantum yields of fluorescence from S_1 and S_n excited states, some quantum yields and features of phototransformations under powerful laser excitation are determined.