

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук;
Д. В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)
**РЕЛАКСАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЯ
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПРЯМОУГОЛЬНЫМИ
СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

При возбуждении растворов красителей световыми импульсами с длительностью, превышающей время жизни триплетного состояния красителя, интенсивность его флуоресценции испытывает релаксацию и при достаточно больших временах стремится к некоторой постоянной величине [1]. Процесс релаксации обусловлен установлением равновесия между населенностями электронных состояний, вовлеченных в процессы дезактивации энергии электронного возбуждения, при стационарном фотовозбуждении, и получил название фединг (англ. fading – затухание, замирание) флуоресценции. Впоследствии фединг флуоресценции исследовался несколькими группами авторов [2], при этом основное внимание уделялось его временным характеристикам. По нашему мнению, кинетика фединга флуоресценции позволяет определить не только время жизни триплетного состояния, но и величину квантового выхода интеркомбинационной конверсии.

Процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в органических молекулах описываются схемой электронных уровней, показанных на рис. 1. В молекулах имеется система синглетных уровней энергии (S_0 , S_1 и т. д.). Переходы с основного уровня S_0 на возбужденные синглетные уровни разрешены и определяют систему электронных полос поглощения молекул. Кроме этого у большинства молекул имеется система триплетных уровней энергии (T_1 и т. д.). Возможные переходы между уровнями показаны вертикальными стрелками: сплошными стрелками – излучательные переходы, штриховыми – безызлучательные переходы. Каждый из этих процессов характеризуется константой скорости, типичные величины которых показаны на рис. 2. Константа скорости фотовозбуждения молекул k_{12} зависит от плотности потока возбуждающих фотонов. Константа скорости интеркомбинационной конверсии k_{23}^d у большинства люминесцирующих органических молекул сравнима по величине с константами k_{21} и k_{21}^d , так что обычно заметная доля поглотивших квант света молекул оказываются в триплетном состоянии. Прямой излучательный переход из триплетного состояния в основное синглетное состояние (фосфоресценция) запрещен правилом запрета переходов между уровнями различной мультиплетности. Как следствие, константа скорости k_{31} этого процесса оказывается много меньше константы скорости k_{21} для флуоресценции. Фосфоресценция

конкурирует с безызлучательной дезактивацией триплетного состояния в основное.



Рисунок 1 – Схема электронно-колебательных уровней энергии сложных органических молекул и переходов между ними

Пренебрегая процессами переноса энергии между молекулами, населенности уровней энергии в случае, когда импульс возбуждающего излучения во много раз превосходит длительность изучаемых процессов, определяются системой кинетических балансных уравнений:

$$\begin{cases} dN_1 / dt = -k_{12}N_1 + (k_{21} + k_{21}^d)N_2 + (k_{31} + k_{31}^d)N_3 \\ dN_2 / dt = k_{12}N_1 - (k_{21} + k_{21}^d + k_{23}^d)N_2 \\ dN_3 / dt = k_{23}^dN_2 - (k_{31} + k_{31}^d)N_3 \end{cases}, \quad (1)$$

где N_1, N_2, N_3 - населенности молекул в момент времени t на уровнях энергии S_0, S_1, T_1 соответственно. Положительные слагаемые в этих уравнениях определяют скорость поступления молекул на данный уровень энергии, а отрицательные слагаемые – скорость ухода молекул с уровня. Начальные условия для населенностей имеют вид $N_1(0) = N_0, N_2(0) = N_3(0) = 0$, где N_0 – общее число молекул. Кроме того, в любой момент времени населенности должны удовлетворять уравнению, отражающему закон сохранения частиц: $N_1 + N_2 + N_3 = N_0$.

Моделируя фотовозбуждение прямоугольными импульсами, т. е. полагая $k_{12} \approx \text{const}$, из системы линейных дифференциальных уравнений (1) с учетом закона сохранения частиц следует, что населенность N_2 первого возбужденного уровня S_1 удовлетворяет неоднородному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$d^2y / dt^2 + ay / dt + by = c, \quad (2)$$

где: $y = N_2/N_0$ удовлетворяет начальным условиям $y(0) = 0, y'(0) = k_{12}$, а коэффициенты определяются соотношениями:

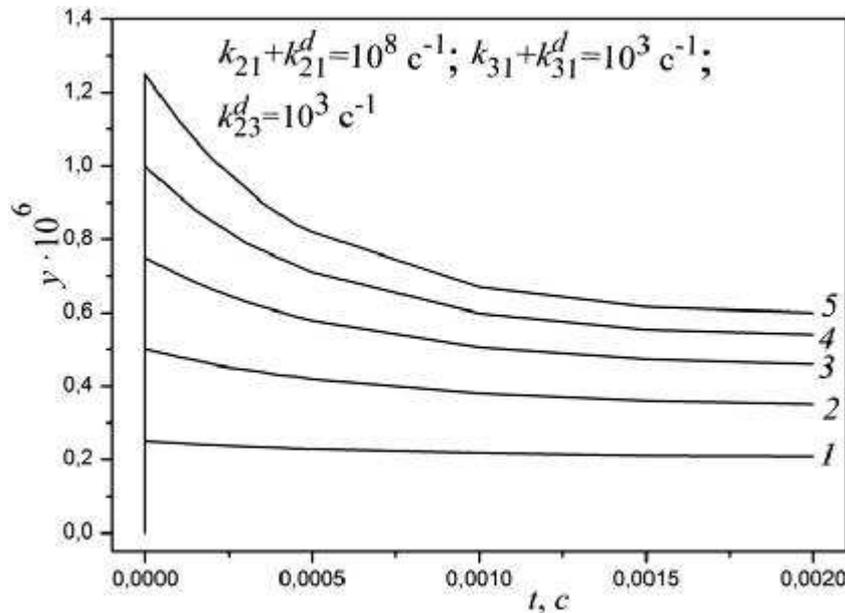
$$a = k_{12} + k_{21} + k_{21}^d + k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d, \quad (3)$$

$$b = k_{12}(k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d) + (k_{31} + k_{31}^d)(k_{21} + k_{21}^d + k_{23}^d), \quad c = k_{12}(k_{31} + k_{31}^d). \quad (4)$$

Решение уравнения (2) имеет вид

$$y = C_1 e^{-\alpha_1 t} + C_2 e^{-\alpha_2 t} + y_0, \quad (5)$$

где постоянные интегрирования C_1 и C_2 определяются начальными условиями для уравнения; α_1 , α_2 и y_0 – зависят от коэффициентов (3), (4). На рис. 2 показана зависимость населенности S_1 состояния от времени, для различных значений константы скорости k_{12} фотовозбуждения (параметры указаны на рисунке). Сразу же после включения фотовозбуждения наблюдается резкое нарастание, а затем относительно быстрый спад населенности к стационарному значению.



1 – $k_{12} = 250 \text{ c}^{-1}$, 2 – $k_{12} = 500 \text{ c}^{-1}$, 3 – $k_{12} = 750 \text{ c}^{-1}$, 4 – $k_{12} = 1000 \text{ c}^{-1}$, 5 – $k_{12} = 1250 \text{ c}^{-1}$

Рисунок 2 – Зависимость населенности S_1 состояния от времени

Согласно (5), стационарные значения населенности при достаточно большом промежутке времени t после начала фотовозбуждения, определяются по формуле:

$$y \approx y_0 = \frac{c}{b} = \frac{k_{12}(k_{31} + k_{31}^d)}{k_{12}(k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d) + (k_{31} + k_{31}^d)(k_{21} + k_{21}^d + k_{23}^d)}. \quad (6)$$

На рис. 3 показана зависимость стационарных значений населенностей от константы скорости k_{12} фотовозбуждения. При больших значениях плотности потока фотонов возбуждающего излучения (больших значениях коэффициента k_{12}) наблюдается насыщение – населенность перестает зависеть от k_{12} .

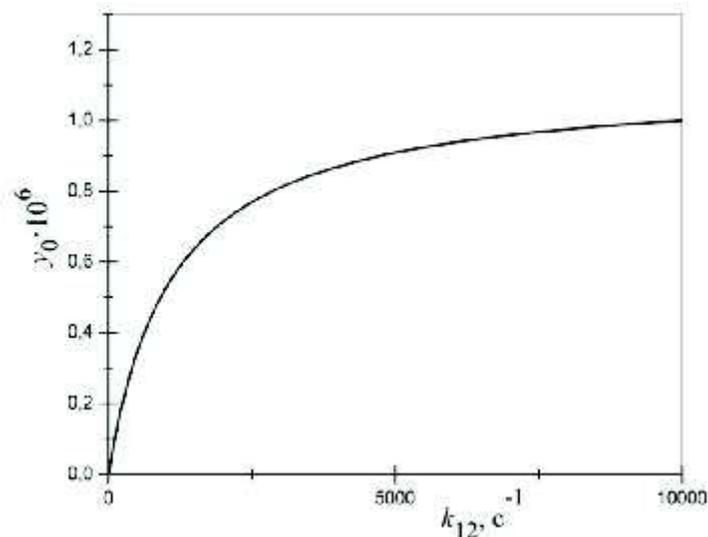


Рисунок 3 – Зависимость стационарного значения населенности первого возбужденного уровня от константы скорости фотовозбуждения

При насыщении стационарные значения населенности определяются параметром интеркомбинационной конверсии k_{23}^d и параметром $k_{31} + k_{31}^d$, определяющим суммарную константу скорости дезактивации триплетного состояния:

$$y_0^H = \frac{k_{31} + k_{31}^d}{k_{31} + k_{31}^d + k_{23}^d}. \quad (9)$$

Следовательно, интенсивность флуоресценции, которая пропорциональна населенности первого возбужденного состояния, при насыщении также будет определяться этими параметрами. Поэтому, по нашему мнению, фединг флуоресценции можно использовать для определения этих параметров, которые определяют время жизни триплетного состояния и квантовый выход интеркомбинационной конверсии.

ЛИТЕРАТУРА

1 Avarmaa, R. Fluorescence detection study of molecular triplet states in chlorophyll and related compounds / R. Avarmaa // *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, Volume 37, Issue 2, 1979, P. 441-454.

2 Avarmaa, R. Fluorescence-detected triplet kinetics study of the specifically solvated chlorophyll a and protochlorophyll in frozen solutions / R. Avarmaa [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section* Vol. 43, No. 4, 1987, P. 507-514.