

УДК 535.37+541.65

Д. В. Кленецкий, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ
ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ**

Составлена и решена система кинетических балансных уравнений, учитывающая излучательные процессы поглощения, флуоресценции, фосфоресценции и безызлучательные процессы интеркомбинационной и внутренней конверсии. Анализ системы уравнений показывает, что при фотовозбуждении красителя прямоугольными импульсами населенность первого возбужденного синглетного уровня энергии удовлетворяет неоднородному дифференциальному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами, которые зависят от констант скоростей рассматриваемых процессов. Из решения этого уравнения следует, что населенность первого возбужденного синглетного уровня энергии после включения фотовозбуждения резко возрастает, а затем быстро падает к стационарному значению, которое определяется константами скорости фотовозбуждения и процессов, вовлеченных в дезактивацию нижнего возбужденного синглетного состояния. В работе исследована также временная зависимость населенностей основного и триплетного состояний при различных значениях константы скорости фотовозбуждения. Установлена взаимосвязь стационарных значений интенсивности флуоресценции и квантового выхода в триплетное состояние, которая может быть использована для экспериментального определения квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

Ключевые слова: флуоресценция, триплетное состояние, безызлучательные переходы, константа скорости, квантовый выход интеркомбинационной конверсии.

D. V. Klenitsky, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

**THE TRIPLET STATE INFLUENCE ON THE DYES FLUORESCENCE INTENSITY
UPON STEADY-STATE PHOTOEXCITATION**

The system of kinetic balance equations, which takes into account the radiative processes of absorption, fluorescence, phosphorescence, and radiationless processes of intersystem crossing and internal conversion, is compiled and solved. The analysis of the system of equations demonstrates that upon photoexcitation with rectangular pulses the population of the first excited singlet state satisfies to inhomogeneous differential equation of the second order with constant coefficients, which depend on the rate constants of considered processes. From the solution of this equation, it follows that the population of the first excited singlet state increases sharply after the photoexcitation and then falls down quickly to the steady-state value, which is determined by the rate constants of the photoexcitation and the rate constants of the processes involved in the deactivation of the lowest excited singlet state. In the work the time dependence of the population of the ground and the lowest triplet states is studied as a function of the photoexcitation rate constant. The relationship between the steady state values of the fluorescence intensity and the quantum yield of the triplet state formation, which can be used for the experimental determination of the quantum yield of the intersystem crossing to the triplet state.

Key words: fluorescence, triplet state, radiationless transitions, rate constant, quantum yield of intersystem crossing.

Введение. Для анализа динамики дезактивации энергии электронного возбуждения в органических молекулах необходимо определить константы скоростей внутримолекулярных переходов и квантовые выходы флуоресценции и интеркомбинационной конверсии. В то время как квантовый выход для излучательных процессов (флуоресценции либо фосфоресценции) определяется по простой методике с помощью стандартных приборов, измерение квантового выхода безызлучательной интеркомбинационной конверсии представляет собой достаточно

сложную задачу. К настоящему времени предложен ряд методов определения квантового выхода интеркомбинационной конверсии, каждый из которых имеет свои достоинства и ограничения [1]. Разработка новых доступных способов определения квантовых выходов безызлучательной интеркомбинационной конверсии является весьма актуальной задачей.

Процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции в органических молекулах описываются схемой электронных уровней, представленных на рис. 1. Возможные перехо-

ды между уровнями показаны вертикальными стрелками: сплошными стрелками – излучательные (радиационные) переходы, штриховыми стрелками – безызлучательные переходы. Каждый из этих процессов характеризуется константой скорости (рис. 1).

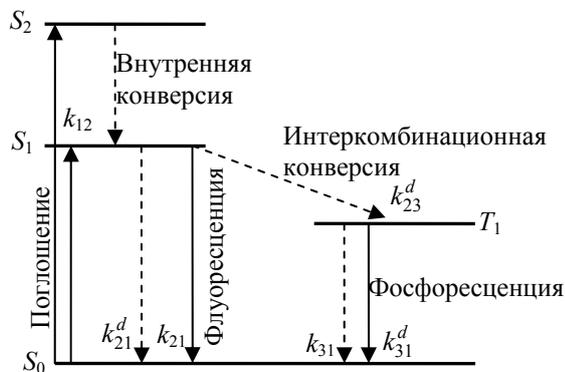


Рис. 1. Схема электронных состояний сложных органических молекул и переходов между ними

При поглощении фотона возбуждающего света молекула переходит из основного синглетного состояния \$S_0\$ в возбужденное состояние на более высокий энергетический уровень той же мультиплетности. С высших уровней \$S_n\$ (\$n > 1\$) вследствие внутренней конверсии (переходов между состояниями с одинаковой мультиплетностью) молекула очень быстро переходит на первый возбужденный уровень \$S_1\$, откуда она может перейти в основное состояние \$S_0\$ либо без испускания фотона (безызлучательно), либо с испусканием фотона флуоресценции. В результате интеркомбинационной конверсии (переходов между состояниями с разной мультиплетностью) молекула может также перейти в возбужденное триплетное состояние \$T_1\$, откуда возможен безызлучательный переход в основное синглетное состояние или с испусканием фотона фосфоресценции.

Константа скорости интеркомбинационной конверсии \$k_{23}^d\$ у большинства люминесцирующих органических молекул сравнима по величине с константами флуоресценции \$k_{21}\$ и безызлучательного перехода \$k_{21}^d\$, так что обычно заметная доля поглотивших свет молекул находится в триплетном состоянии. Константа скорости \$k_{31}\$ фосфоресценции оказывается много меньше константы скорости \$k_{21}\$ для флуоресценции. Фосфоресценция конкурирует с безызлучательной дезактивацией триплетного состояния в основное. Константа скорости фотовозбуждения молекул \$k_{12}\$ зависит от плотности потока фотонов возбуждающего излучения и сечения поглощения, определяющего вероятность перехода молекул из основного синглетного состояния \$S_0\$ в первое возбужденное со-

стояние \$S_1\$ под действием потока фотонов [2]. В случае возбуждающего импульса света с резким фронтом нарастания и спада плотность потока фотонов является постоянной величиной. Поэтому можно считать, что возбуждение происходит прямоугольными импульсами с длительностью импульса \$\tau_{имп}\$. В этом случае константа скорости фотовозбуждения также не зависит от времени, т. е. \$k_{12} \approx const\$.

В работах [3, 4] было показано, что 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. Данный процесс является переходным и обусловлен установлением равновесия между населенностями электронных состояний, вовлеченных в процессы дезактивации энергии электронного возбуждения, при стационарном фотовозбуждении. В данной работе изучается влияние триплетного состояния на закон затухания флуоресценции, когда длительность импульса возбуждающего излучения во много раз превосходит время жизни синглетного и триплетного состояний: \$\tau_{имп} \gg \tau_{сингл}\$ и \$\tau_{имп} \gg \tau_T\$.

Основная часть. Введем в рассмотрение переменные, которые определяют долю молекул в состояниях \$S_0, S_1, T_1\$ от их общего количества:

$$x(t) = \frac{N_1(t)}{N_0}, y(t) = \frac{N_2(t)}{N_0}, z(t) = \frac{N_3(t)}{N_0}, \quad (1)$$

где \$N_1, N_2, N_3\$ – концентрации молекул в момент времени \$t\$ на уровнях энергии \$S_0, S_1, T_1\$ соответственно; \$N_0\$ – концентрация молекул.

Пренебрегая процессами переноса энергии между молекулами, переменные \$x(t), y(t), z(t)\$ характеризуются системой кинетических балансных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_{12}x + k_2y + k_3z, \\ \frac{dy}{dt} = k_{12}x - (k_2 + k_{23}^d)y, \\ \frac{dz}{dt} = k_{23}^d y - k_3z, \end{cases} \quad (2)$$

где \$k_2 = k_{21} + k_{21}^d\$, \$k_3 = k_{31} + k_{31}^d\$. Положительные слагаемые в этих уравнениях определяют скорость поступления молекул на данный уровень энергии, а отрицательные слагаемые – скорость ухода молекул с уровня.

Предполагая, что в начальный момент времени все молекулы находятся в основном

состоянии, начальные условия для системы (2) имеют вид

$$x(0) = 1, y(0) = z(0) = 0. \quad (3)$$

Кроме того, в любой момент времени переменные x , y , z должны удовлетворять уравнению, отражающему закон сохранения частиц:

$$x(t) + y(t) + z(t) = 1. \quad (4)$$

Моделируя фотовозбуждение прямоугольными импульсами, из системы линейных дифференциальных уравнений (2) с учетом закона сохранения частиц (4) следует, что переменная y , определяющая населенность N_2 первого возбужденного уровня S_1 , удовлетворяет неоднородному уравнению второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + a \frac{dy}{dt} + by = c, \quad (5)$$

где y удовлетворяет начальным условиям $y(0) = 0$, $y'(0) = k_{12}$, а коэффициенты вычисляются по следующим соотношениям:

$$a = k_{12} + k_2 + k_3 + k_{23}^d, \quad (6)$$

$$b = k_{12}(k_3 + k_{23}^d) + k_3(k_2 + k_{23}^d), \quad c = k_{12}k_3. \quad (7)$$

Общее решение уравнения (5) имеет вид

$$y = C_1 e^{-\alpha_1 t} + C_2 e^{-\alpha_2 t} + y_0, \quad (8)$$

где α_1 , α_2 и постоянные интегрирования C_1 , C_2 сложно зависят от коэффициентов a , b , c .

Стационарное значение y_0 в (8) связано с константами скоростей соотношением

$$y_0 = \frac{c}{b} = \frac{k_{12}k_3}{k_{12}(k_3 + k_{23}^d) + k_3(k_2 + k_{23}^d)}. \quad (9)$$

Подставляя формулу (8) во второе уравнение системы (2), найдем зависимость переменной x от времени:

$$x = A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t} + x_0, \quad (10)$$

где постоянные значения A_1 , A_2 , x_0 связаны с α_1 , α_2 , C_1 , C_2 .

Долю молекул в триплетном состоянии можно найти из (4) с учетом (8), (10).

На рис. 2–4 показаны зависимости населенностей основного, триплетного и первого возбужденного состояний от времени, нормированные на общее число частиц в системе. Параметры, при которых выполнялись вычисления, взяты из работы [5]: $k_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 10^3 \text{ с}^{-1}$, $k_{23}^d = 9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Номера линий соответствуют следующим значениям константы скорости фотовозбуждения: 1 – $k_{12} = 250 \text{ с}^{-1}$; 2 –

$k_{12} = 500 \text{ с}^{-1}$; 3 – $k_{12} = 750 \text{ с}^{-1}$; 4 – $k_{12} = 1000 \text{ с}^{-1}$; 5 – $k_{12} = 1250 \text{ с}^{-1}$.

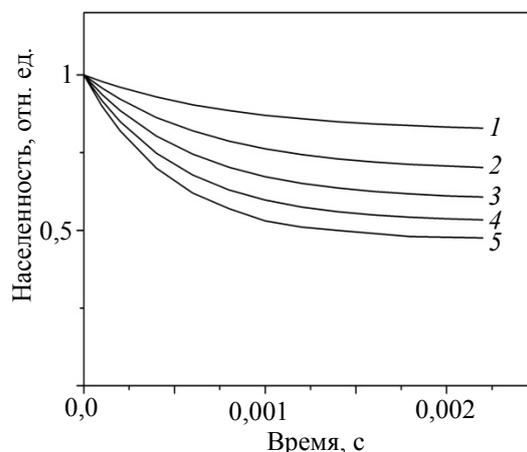


Рис. 2. Зависимость населенности основного состояния от времени при различных значениях константы скорости фотовозбуждения

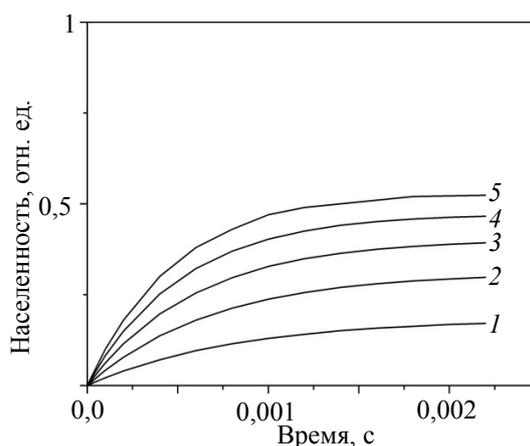


Рис. 3. Зависимость населенности триплетного состояния от времени при различных значениях константы скорости фотовозбуждения

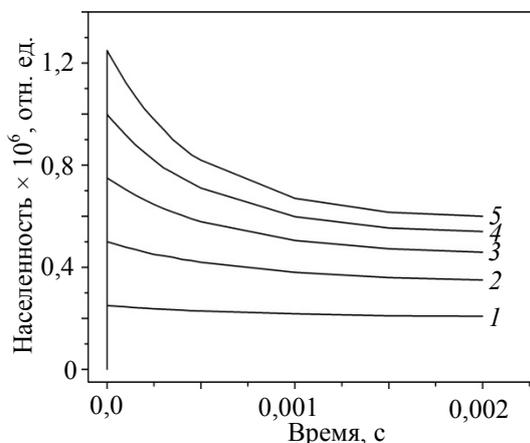


Рис. 4. Зависимость населенности первого возбужденного состояния от времени при различных значениях константы скорости фотовозбуждения

Число молекул в основном состоянии сразу после включения фотовозбуждения уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению. Доля молекул в триплетном состоянии увеличивается, также стремясь к некоторому постоянному значению. Причем при $k_{12} = 1250 \text{ с}^{-1}$ число молекул в триплетном состоянии оказывается больше, чем в основном состоянии. Населенность первого возбужденного состояния после включения фотовозбуждения резко возрастает, а затем относительно быстро спадает к стационарному значению.

Интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна населенности первого возбужденного состояния, т. е. $I_{\text{фл}} \sim k_{21}N_2 = k_{21}yN_0$. Поэтому зависимость интенсивности флуоресценции от времени имеет характер, подобный зависимости населенности первого возбужденного состояния от времени. Принимая во внимание (9), стационарные значения интенсивности флуоресценции определяются соотношением

$$I_{\text{фл}} = \frac{k_{12}\Phi_{\text{фл}}}{k_{12}(\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}) + 1}, \quad (11)$$

где $\Phi_{\text{фл}}$, Φ_{T} – квантовые выходы флуоресценции и в триплетное состояние; $\tau_{\text{фл}}$, τ_{T} – времена жизни флуоресценции и триплетного состояния, рассчитываемые по формулам

$$\Phi_{\text{фл}} = \frac{k_{21}}{k_2 + k_{23}^d}, \quad \Phi_{\text{T}} = \frac{k_{23}^d}{k_3 + k_{23}^d}. \quad (12)$$

$$\tau_{\text{фл}} = \frac{1}{k_2 + k_{23}^d}, \quad \tau_{\text{T}} = \frac{1}{k_3}. \quad (13)$$

Соотношение (11) может быть использовано для определения квантового выхода в триплет Φ_{T} на эксперименте. На рис. 5 показана

зависимость $I_{\text{фл}}$ от константы скорости фотовозбуждения k_{12} для двух случаев, когда квантовый выход в триплет равен нулю $\Phi_{\text{T}} = 0$ (линия 1) и когда квантовый выход близок к единице $\Phi_{\text{T}} \approx 1$ (линия 2).

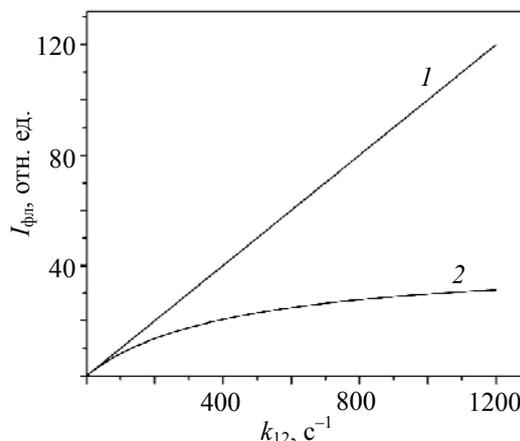


Рис. 5. Зависимость стационарного значения интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$ от константы скорости фотовозбуждения k_{12}

В первом случае, принимая во внимание, что при данных параметрах $k_{12}\tau_{\text{фл}} \ll 1$, имеет место линейная зависимость. Тангенс угла наклона численно равен квантовому выходу флуоресценции. Во втором случае, так как $k_{12}\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} \sim 1$, наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости. Причем чем больше квантовый выход в триплет, тем это отклонение больше.

Закключение. Изучено влияние плотности потока возбуждающих фотонов на населенность основного, первого возбужденного и триплетного состояний. Установлена взаимосвязь стационарного значения интенсивности флуоресценции с квантовым выходом интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

Литература

1. Крук Н. Н. Методы определения квантового выхода образования триплетного состояния тетрапиррольных молекул // Успехи химии порфиринов. В 5 т. Т. 5. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2007. С. 236–249.
2. Фадеев В. В. Нелинейная флуориметрия как метод диагностики природных органических комплексов // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1998. № 4. С. 49–57.
3. Avarmaa R. Fluorescence detection study of molecular triplet states in chlorophyll and related compounds // Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. 1979. Vol. 37, issue 2. P. 441–454.
4. Fluorescence-detected triplet kinetics study of the specifically solvated chlorophyll and protochlorophyll in frozen solutions / R. Avarmaa [et al.] // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section. 1987. Vol. 43, no. 4. P. 507–514.
5. Влияние нижнего триплетного состояния на кинетику уменьшения и восстановления интенсивности флуоресценции фотостойких органических флуорофоров / И. В. Станишевский [и др.] // ЖПС. 2013. Т. 80, № 3. С. 368–372.

References

1. Kruk M. M. Methods of the determination of the quantum yield of the triplet state formation of tetrapyrrolic molecules. *Uspekhi khimii porfirinov. V 5 tomakh. Tom 5* [Advances in Porphyrin chemistry, In 5 vol. Vol. 5]. St. Petersburg, NII khimii SPGU Publ., 2007. pp. 236–249 (In Russian).

2. Fadeev V. V. Nonlinear fluorimetry as a method of diagnostics of natural organic complexes. *Vestnik Moskovskogo universiteta* [Bulletin of the Moscow State University], series 3, Physics. Astronomy, 1988, no. 4, pp. 49–57 (In Russian).

3. Avarmaa R. Fluorescence detection study of molecular triplet states in chlorophyll and related compounds. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 1979, vol. 37, issue 2, pp. 441–454.

4. Avarmaa R., Mairing K., Renge I., Sary P. Fluorescence-detected triplet kinetics study of the specifically solvated chlorophyll and protochlorophyll in frozen solutions. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section*, 1987, vol. 43, no. 4, pp. 507–514.

5. Stanishevskiy I. V., Solov'yev K. N., Arabey S. M., Chernyavskiy V. A. The effect of the lower triplet state on the kinetics of the reduction and the recovery of fluorescence intensity photostability of organic fluorophores. *ZhPS [JAS (Journal of Applied Spectroscopy)]*, 2013, vol. 80, no. 3, pp. 368–372 (In Russian).

Информация об авторах

Кленицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 02.03.2016