

УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Кленецкий, Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ
ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ**

Используя трехуровневую модель энергетических состояний молекул, в работе изучены процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции при стационарном фотовозбуждении молекул с длительностью импульса, превышающей время жизни молекулы в триплетном состоянии. Показано, что населенности основного, первого возбужденного синглетного и нижнего триплетного состояний при фотовозбуждении очень быстро выходят на стационарные значения, которые зависят от плотности потока фотонов возбуждающего излучения. Найдены зависимости стационарных значений населенностей от констант скоростей рассматриваемых процессов. Установлено, что отношения населенностей в первом возбужденном и триплетном состояниях к населенности в основном состоянии линейно возрастают с плотностью потока возбуждающего излучения. В то время как отношение населенности в первом возбужденном синглетном состоянии к населенности в триплетном состоянии не зависит от плотности потока фотонов, а определяется отношением константы скорости интеркомбинационной конверсии к суммарной константе скорости дезактивации триплетного состояния. Получены соотношения для интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции через квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. Интенсивности нелинейно зависят от плотности потока фотонов возбуждающего излучения. Исследована зависимость интенсивностей от квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

Ключевые слова: флуоресценция, фосфоресценция, триплетное состояние, интеркомбинационная конверсия, константа скорости, квантовый выход.

D. V. Klenitsky, M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

**FLUORESCENCE AND PHOSPHORESCENCE OF DYES
AT STATIONARY PHOTOEXCITATION**

The processes of absorption, fluorescence and phosphorescence at photoexcitation with pulses whose duration exceeds the triplet state lifetime have been studied. The populations of the ground state and first excited singlet and triplet states were shown to reach soon the steady values which depend on the photon flux density of excitation light. The dependencies of the steady populations have been found as the functions of the rate constants of respective processes. Both ratios of the populations of the first excited singlet state to that of the ground state and the first excited triplet state to that of the ground state are the linear functions of the photon flux density of excitation light, whereas the ratio of the populations of the first excited singlet to that of triplet state do not depend on it, but the results from the ratio of intersystem crossing rate constant to the sum of all the rate constants of triplet state deactivation. The intensities of fluorescence and phosphorescence were related to the quantum yields of the fluorescence, phosphorescence and intersystem crossing to the triplet state. These intensities have nonlinear dependence on the photon flux density of excitation light. The intensity dependences on the quantum yield of the intersystem crossing to the triplet state were studied.

Key words: fluorescence, phosphorescence, triplet state, intersystem crossing, rate constant, quantum yield.

Введение. Сложные органические соединения и супрамолекулярные системы на их основе широко используются в самых различных технологиях, а также играют большую роль в природе. Поэтому разработка новых доступных методов определения фотофизических характеристик сложных органических молекул и методов их диагностики является весьма актуальной научной и технической задачей [1]. Многие органические соединения обладают способностью флуоресцировать и фосфоресцировать при опти-

ческом возбуждении с квантовым выходом, достаточным для решения диагностических задач.

В отсутствие фотоиндуцированных конформационных перестроек молекулы процессы поглощения, флуоресценции и фосфоресценции органических молекул хорошо описываются трехуровневой энергетической схемой. Наряду с основным уровнем энергии S_0 у молекулы в этой схеме есть первый возбужденный уровень энергии S_1 , который имеет ту же мультиплетность, что и основной. Как правило, эти уровни являются

синглетными. Кроме того, в этой схеме присутствует имеющийся у большинства молекул триплетный уровень энергии T_1 . Он расположен несколько ниже первого возбужденного состояния. При фотовозбуждении молекула из основного состояния попадает на первый возбужденный уровень, переход на который из основного состояния разрешен. Далее у молекулы имеется три возможности: перейти в основное состояние с излучением фотона флуоресценции, дезактивироваться в основное состояние без излучения и, наконец, безызлучательно перейти в триплетное состояние. Процесс перехода в триплетное состояние называют интеркомбинационной конверсией. Фосфоресценция органических молекул обусловлена радиационной дезактивацией возбужденных триплетных состояний. Этот процесс конкурирует с безызлучательными переходами в основное состояние.

Каждый возможный процесс перехода между уровнями характеризуют константой скорости, определяющей долю числа молекул, перешедших на данный уровень. Константа скорости фотовозбуждения молекул k_{12} зависит от плотности потока фотонов возбуждающего излучения и сечения поглощения молекулы [2]. В случае возбуждающего импульса света с резким фронтом нарастания и спада плотность потока фотонов является постоянной величиной. Тогда константа скорости фотовозбуждения также не зависит от времени, т. е. $k_{12} \approx \text{const}$. Константа скорости интеркомбинационной конверсии k_{23}^d у большинства органических молекул сравнима по величине с константами флуоресценции k_{21} и безызлучательного перехода k_{21}^d либо превышает их, так что существенная доля поглотивших свет молекул может оказаться в триплетном состоянии. При определенных условиях константа скорости k_{31}^d безызлучательного перехода из триплетного состояния в основное уменьшается, что способствует увеличению вероятности фосфоресценции, т. е. увеличению константы скорости k_{31} фосфоресценции.

Целью данной работы является изучение интенсивности флуоресценции и фосфоресценции при стационарном фотовозбуждении с длительностью импульса, во много раз превышающей время жизни триплетного состояния. В этом случае за время импульса фотовозбуждения в системе успевает установиться детальное равновесие между населенностями электронных состояний. Так что число молекул, поступивших на данный уровень в единицу времени, будет равно числу молекул, покинувших уровень. Наблюдаемые интенсивности флуоресценции и фосфоресценции прямо пропорциональны числу радиационных переходов из первого возбужденного и триплетного состояний в основное соответственно:

$$I_{\text{фл}} = \beta k_{21} N_2, \quad I_{\text{фосф}} = \beta' k_{31} N_3, \quad (1)$$

где β, β' – коэффициенты пропорциональности; N_2, N_3 – концентрации молекул в момент времени t на уровнях энергии S_1, T_1 соответственно. В любой момент времени населенности должны удовлетворять уравнению, отражающему закон сохранения частиц:

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0, \quad (2)$$

где N_1 – концентрация молекул в момент времени t в основном состоянии S_0 ; N_0 – полная концентрация молекул.

Основная часть. Пренебрегая процессами переноса энергии между молекулами, населенности уровней энергии S_0, S_1, T_1 в момент времени t удовлетворяют системе кинетических балансных уравнений [3]:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_{12}x + k_2y + k_3z, \\ \frac{dy}{dt} = k_{12}x - (k_2 + k_{23}^d)y, \\ \frac{dz}{dt} = k_{23}^d y - k_3z, \end{cases} \quad (3)$$

где $k_2 = k_{21} + k_{21}^d$, $k_3 = k_{31} + k_{31}^d$. Переменные $x(t), y(t), z(t)$ определяют долю числа молекул от их общего количества N_0 в состояниях S_0, S_1, T_1 :

$$x(t) = \frac{N_1(t)}{N_0}, \quad y(t) = \frac{N_2(t)}{N_0}, \quad z(t) = \frac{N_3(t)}{N_0}. \quad (4)$$

Положительные слагаемые в уравнениях системы определяют скорость поступления молекул на данный уровень энергии, а отрицательные слагаемые – скорость ухода молекул с уровня. Начальные условия для переменных $x(t), y(t), z(t)$ имеют вид

$$x(0) = 1, \quad y(0) = z(0) = 0. \quad (5)$$

Решение системы (3), удовлетворяющее начальным условиям (5), для переменной $y(t)$ имеет следующий вид [3]:

$$y = C_1 e^{-\alpha_1 t} + C_2 e^{-\alpha_2 t} + y_0, \quad (6)$$

где α_1, α_2 и постоянные интегрирования C_1, C_2 сложно зависят от констант скоростей процессов, а стационарное значение y_0 определяется соотношением:

$$y_0 = \frac{k_{12}k_3}{k_{12}(k_3 + k_{23}^d) + k_3(k_2 + k_{23}^d)}. \quad (7)$$

Подставляя (6) во второе уравнение системы (3), найдем зависимость переменной x от времени:

$$x = A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t} + x_0, \quad (8)$$

где постоянные значения A_1, A_2 также сложно зависят от констант скоростей процессов, а стационарное значение x_0 дается выражением

$$x_0 = \frac{k_2 + k_{23}^d}{k_{12}} y_0. \quad (9)$$

Переменную z , определяющую долю молекул в триплетном состоянии, найдем из закона сохранения частиц (2) с учетом (4):

$$z = 1 - x_0 - y_0 = z_0 - B_1 e^{-\alpha_1 t} - B_2 e^{-\alpha_2 t}, \quad (10)$$

где $B_1 = A_1 + C_1, B_2 = A_2 + C_2$, а стационарное значение z_0 определяется соотношением

$$z_0 = 1 - x_0 - y_0. \quad (11)$$

На рис. 1 показана зависимость от времени населенностей основного, первого возбужденного и триплетного состояний, вычисленных по формулам (6), (8), (10). Параметры, при которых выполнялись расчеты, взяты из работы [4]: $k_{12} = 750 \text{ с}^{-1}, k_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}, k_3 = 10^3 \text{ с}^{-1}, k_{23}^d = 9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Число молекул в основном состоянии сразу после включения фотовозбуждения уменьшается, стремясь к постоянному значению x_0 , а доля молекул в триплетном состоянии увеличивается, также стремясь к постоянному значению z_0 . Число молекул в первом возбужденном состоянии сначала резко возрастает, а затем относительно быстро падает к стационарному значению y_0 .

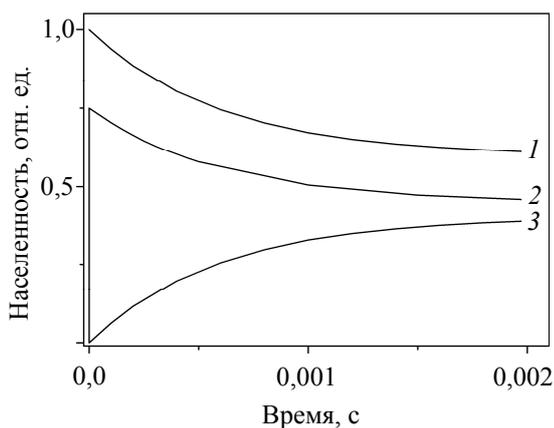


Рис. 1. Зависимость населенностей уровней энергии, нормированных на общее число частиц, от времени: 1 — населенность основного состояния N_1 ; 2 — населенность первого возбужденного состояния $N_2 \times 10^6$; 3 — населенность триплетного состояния N_3

Подставляя (7) в (9), а затем полученное соотношение в (11), найдем зависимость стационарных значений населенностей x_0 и z_0 от констант скоростей:

$$x_0 = \frac{k_3(k_2 + k_{23}^d)}{k_{12}(k_3 + k_{23}^d) + k_3(k_2 + k_{23}^d)}, \quad (12)$$

$$z_0 = \frac{k_{12}k_{23}^d}{k_{12}(k_3 + k_{23}^d) + k_3(k_2 + k_{23}^d)}. \quad (13)$$

Из (12) следует, что доля числа молекул в основном состоянии при увеличении константы скорости фотовозбуждения k_{12} постоянно уменьшается, стремясь к нулю. При этом, согласно (7), (13), доли числа частиц в первом возбужденном и триплетном состояниях увеличиваются, приближаясь к постоянным, не зависящим от k_{12} , значениям. Причем отношения населенностей в первом возбужденном и триплетном состояниях к населенности основного состояния линейно возрастают с увеличением константы скорости фотовозбуждения:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{y_0}{x_0} = \frac{k_{12}}{k_2 + k_{23}^d}, \quad (14)$$

$$\frac{N_3}{N_1} = \frac{z_0}{x_0} = \frac{k_{23}^d}{k_3} \frac{k_{12}}{k_2 + k_{23}^d}. \quad (15)$$

Из (7) и (13) также следует, что отношение числа молекул в триплетном состоянии к числу молекул в первом возбужденном состоянии не зависит от константы скорости фотовозбуждения, а определяется только отношением константы скорости интеркомбинационной конверсии к суммарной константе скорости дезактивации триплетного состояния:

$$\frac{N_3}{N_2} = \frac{z_0}{y_0} = \frac{k_{23}^d}{k_3}. \quad (16)$$

Согласно (1) с учетом (4), интенсивности флуоресценции и фосфоресценции в стационарном режиме, нормированные на $I_0 = \beta N_0$ и $I_0 = \beta' N_0$ соответственно, определяются выражениями

$$I_{\text{фл}} = k_{21} y_0, \quad I_{\text{фосф}} = k_{31} z_0. \quad (17)$$

Подставляя (7), (13) в (17), данные интенсивности представим в виде

$$I_{\text{фл}} = \frac{k_{12} \Phi_{\text{фл}}}{k_{12}(\tau_{\text{T}} \Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}) + 1}, \quad (18)$$

$$I_{\text{фосф}} = \frac{k_{12} \Phi_{\text{фосф}}}{k_{12}(\tau_{\text{T}} \Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}) + 1}, \quad (19)$$

где $\Phi_{\text{фл}}, \Phi_{\text{фосф}}, \Phi_{\text{T}}$ — квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции и в триплетное состояние соответственно; $\tau_{\text{фл}}, \tau_{\text{T}}$ — времена жизни флуоресцентного и триплетного состояний

соответственно. Эти величины определяются константами скоростей рассматриваемых процессов по формулам

$$\Phi_{\text{фл}} = k_{21}\tau_{\text{фл}} = \frac{k_{21}}{k_2 + k_{23}^d}, \quad (20)$$

$$\Phi_{\text{фосф}} = k_{31}\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} = \frac{k_{31}}{k_3} \frac{k_{23}^d}{k_2 + k_{23}^d}, \quad (21)$$

$$\Phi_{\text{T}} = k_{23}^d\tau_{\text{фл}} = \frac{k_{23}^d}{k_2 + k_{23}^d}, \quad (22)$$

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

Согласно (18) и (19), интенсивности флуоресценции и фосфоресценции нелинейно зависят от константы скорости фотовозбуждения k_{12} . На рис. 2 и 3 эти зависимости показаны для различных значений квантовых выходов в триплетное состояние. Линии проведены при следующих значениях параметров: $\Phi_{\text{фл}} = 0,1$, $\Phi_{\text{фосф}} = 0,05$, $\tau_{\text{фл}} = 10^{-9}$ с, $\tau_{\text{T}} = 10^{-3}$ с.

На начальных участках графиков при малых значениях k_{12} , когда $k_{12}(\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}) \ll 1$, интенсивности линейно зависят от константы скорости фотовозбуждения. Причем тангенсы углов наклона численно равны квантовым выходам флуоресценции и фосфоресценции. При увеличении k_{12} наблюдается отклонение интенсивностей от линейной зависимости. Чем больше квантовый выход в триплетное состояние, тем отклонение наступает раньше. При достаточно больших значениях k_{12} интенсивности стремятся к постоянным величинам, которые рассчитываются по формулам

$$I_{\text{фл}}^0 = \frac{\Phi_{\text{фл}}}{\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}}, \quad (24)$$

$$I_{\text{фосф}}^0 = \frac{\Phi_{\text{фосф}}}{\tau_{\text{T}}\Phi_{\text{T}} + \tau_{\text{фл}}}.$$

С увеличением квантового выхода в триплетное состояние значения стационарных интенсивностей (24) флуоресценции и фосфоресценции уменьшаются.

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. Кленицкий Д. В., Крук Н. Н. Влияние триплетного состояния на интенсивность флуоресценции красителей при стационарном фотовозбуждении // Труды БГТУ. 2016. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 56–60.

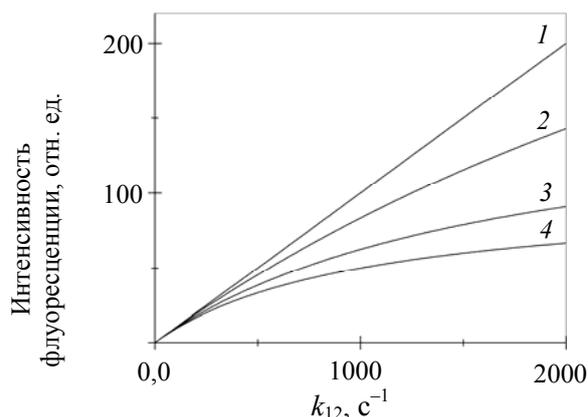


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции от константы скорости фотовозбуждения при различных значениях квантовых выходов в триплетное состояние: 1 – $\Phi_{\text{T}} = 0$; 2 – $\Phi_{\text{T}} = 0,2$; 3 – $\Phi_{\text{T}} = 0,6$; 4 – $\Phi_{\text{T}} = 1$

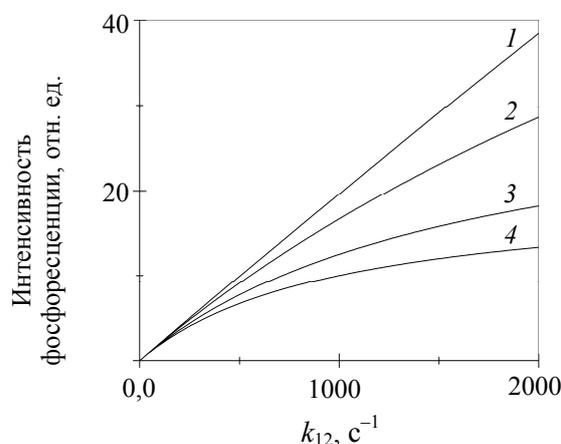


Рис. 3. Зависимость интенсивности фосфоресценции от константы скорости фотовозбуждения при различных значениях квантовых выходов в триплетное состояние: 1 – $\Phi_{\text{T}} = 0,02$; 2 – $\Phi_{\text{T}} = 0,2$; 3 – $\Phi_{\text{T}} = 0,6$; 4 – $\Phi_{\text{T}} = 1$

Заключение. Зависимости интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции, полученные в этой работе, могут быть использованы для нахождения фотофизических характеристик сложных органических соединений. Для этого необходимо располагать точными абсолютными значениями плотности потока фотонов источника излучения, которая определяет константу скорости фотовозбуждения молекул.

4. 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 determination of the triplet state formation quantum yield of tetrapyrrolic compounds. *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, 1998, no. 4, pp. 49–57 (In Russian).

3. Klenitsky D. V., Kruk M. M. The triplet state influence on the dyes fluorescence intensity upon steady-state photoexcitation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 56–60 (In Russian).

4. 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), Associate 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 15.12.2016