

УДК 535.37+541.65+543.4

**Д. В. Кленецкий, Н. Н. Крук**

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕННОГО ПРОФИЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПРЯМОУГОЛЬНЫМИ СВЕТОВЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

Методами математического моделирования изучена временная зависимость интенсивности флуоресценции красителя при возбуждении прямоугольными световыми импульсами, длительность которых превышает время жизни триплетного состояния. Показано, что интенсивность флуоресценции вначале резко возрастает, а затем относительно быстро падает к стационарному значению, которое зависит от констант скоростей процессов, вовлеченных в дезактивацию возбужденного состояния. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени является биэкспоненциальной. Первое из слагаемых обеспечивает рост интенсивности до максимального значения и проявляет себя при малых временах, а падение интенсивности флуоресценции к стационарному значению определяется вторым экспоненциальным слагаемым. При увеличении константы скорости интеркомбинационной конверсии время нарастания интенсивности флуоресценции, ее максимальное значение и время релаксации уменьшаются. Рост константы скорости фотовозбуждения приводит к уменьшению времен нарастания и релаксации, а максимальное значение интенсивности при этом возрастает. Установлена зависимость времени релаксации флуоресценции к стационарному значению от квантового выхода интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние и времени жизни триплетного состояния.

**Ключевые слова:** флуоресценция, триплетное состояние, интеркомбинационная конверсия, константа скорости, квантовый выход, время релаксации.

**D. V. Klenitsky, M. M. Kruk**

Belarusian State Technological University

**STUDY OF TEMPORAL PROFILE OF DYE FLUORESCENCE UPON EXCITATION WITH RECTANGULAR LIGHT PULSES**

The temporal dependence of the dye fluorescence intensity upon excitation with rectangular light pulses having duration which exceeds the triplet state lifetime has been studied by methods of mathematical modeling. The fluorescence intensity was found to increase sharply at the beginning, and then falls down quite fast to the stationary value, which depends on the rate constants of the processes involved in the excited state deactivation. The time dependence of fluorescence intensity is biexponential. The first of terms explains the intensity growing up to the maximum value and manifests itself at short time scales, and a decrease in the fluorescence intensity to the stationary value is described with the second exponential term. The fluorescence intensity rise time, its maximum value and the relaxation time decrease when the intersystem crossing rate constant increases. An increase in the photoexcitation rate constant leads to decrease in both rise and relaxation times, and the maximum intensity increases. The dependence of the fluorescence relaxation time to the stationary value on the quantum yield of the intersystem crossing into the triplet state and triplet state lifetime has been found.

**Key words:** fluorescence, triplet state, intersystem crossing, rate constant, quantum yield, relaxation time.

**Введение.** В настоящее время разработка новых доступных методов определения фотофизических характеристик сложных органических молекул и методов их диагностики остается весьма актуальной научной и технической задачей. В работах [1, 2] было показано, что при возбуждении растворов красителей световыми импульсами с длительностью, превышающей время жизни триплетного состояния, интенсивность флуоресценции испытывает релаксацию и при достаточно больших временах стремится к некоторой постоянной величине. Данный процесс является переходным и обусловлен установлением равновесия между на-

селенностями электронных состояний, вовлеченных в процессы дезактивации энергии электронного возбуждения, и получил название фединг (англ. fading – затухание, замирание) флуоресценции. На рис. 1 схематически показана зависимость интенсивности флуоресценции от времени при таком фотовозбуждении. За время  $t_m$  интенсивность флуоресценции увеличивается до максимального значения  $I_m$ , а затем за время релаксации  $t_r$  уменьшается к стационарному значению  $I_0$ . Каждая из этих величин зависит от фотофизических параметров молекул, а поэтому их измерение может стать основой для определения этих параметров.

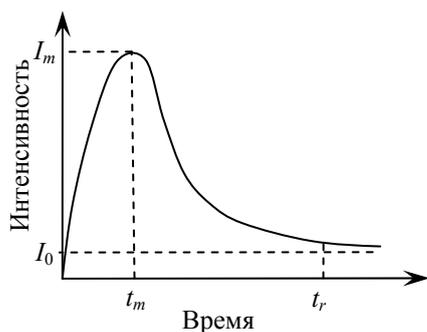


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени

На рис. 2 показана типичная диаграмма Яблонского нижних энергетических уровней органических молекул и возможных переходов между ними. У молекулы имеется система синглетных уровней энергии  $S_0$ ,  $S_1$  и т. д. Переходы из основного состояния  $S_0$  в возбужденные состояния разрешены и определяют систему электронных полос поглощения. Излучение флуоресценции осуществляется при переходе с нижнего возбужденного (флуоресцентного) уровня  $S_1$  в основное состояние  $S_0$ . Кроме синглетных уровней энергии у большинства органических молекул имеются метастабильные триплетные уровни энергии. Нижний триплетный уровень  $T_1$  расположен, как правило, несколько ниже первого возбужденного состояния  $S_1$ . Заселение триплетного состояния обычно достигается в результате интеркомбинационной конверсии — безызлучательного квантового перехода из синглетного состояния  $S_1$  в триплетное состояние  $T_1$ . При определенных условиях наблюдаются переходы с нижнего триплетного состояния  $T_1$  в основное состояние  $S_0$  с испусканием фотонов фосфоресценции. Заметим, что процессы флуоресценции и фосфоресценции конкурируют с безызлучательными переходами в основное состояние. На рис. 2 безызлучательные переходы показаны штриховыми стрелками. Каждый из возможных процессов перехода между уровнями энергии характеризуется константой скорости, численно равной доле числа молекул, перешедших на данный уровень в единицу времени.

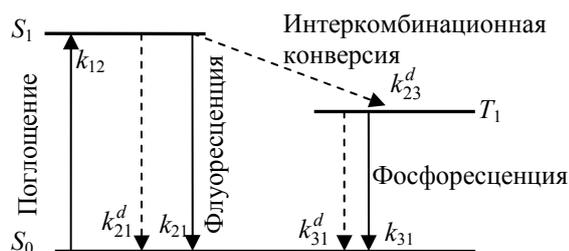


Рис. 2. Диаграмма Яблонского для органических молекул

Константа скорости фотовозбуждения молекул  $k_{12}$  зависит от плотности потока фотонов возбуждающего излучения и сечения поглощения молекулы [3]. В случае продолжительного возбуждающего импульса света с резким фронтом нарастания и спада плотность потока фотонов является постоянной величиной. Поэтому константа скорости фотовозбуждения  $k_{12}$  также не зависит от времени, и можно считать, что возбуждение происходит прямоугольными импульсами. Константа скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{23}^d$  у большинства люминесцирующих органических молекул сравнима по величине с константами флуоресценции  $k_{21}$  и безызлучательного перехода  $k_{21}^d$  либо превышает их, так что обычно заметная доля поглотивших свет молекул может оказаться 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, которая характеризуется константой скорости  $k_{31}^d$ .

Целью данной работы является изучение характеристик временного профиля флуоресценции, возбужденной прямоугольными световыми импульсами с длительностью во много раз превышающей время жизни триплетного состояния.

**Основная часть.** Интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации молекул  $N_2$  в момент времени  $t$  на первом возбужденном уровне энергии  $S_1$ :

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

где  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от способа измерения интенсивности и длины волны, возбуждающего излучения;  $k_{21} N_2$  — число радиационных переходов из состояния  $S_1$  в основное состояние  $S_0$ .

Пренебрегая процессами переноса энергии между молекулами, из решения системы кинетических балансных уравнений для населенностей уровней энергии [4, 5] следует, что зависимость населенности  $N_2$  первого возбужденного состояния  $S_1$  от времени имеет следующий вид:

$$\frac{N_2(t)}{N_0} = y(t) = C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t} + y_0, \quad (2)$$

где  $y(t)$  — доля числа молекул от их общего количества  $N_0$  в состоянии  $S_1$ ;  $C_1$ ,  $C_2$  — постоянные интегрирования;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $y_0$  — зависят от констант скоростей, рассматриваемых процессов, и определяются по формулам:

$$\alpha_1 = \frac{-a - \sqrt{a^2 - 4b}}{2}, \quad \alpha_2 = \frac{-a + \sqrt{a^2 - 4b}}{2}, \quad (3)$$

$$y_0 = \frac{c}{b}, \tag{4}$$

$$a = k_{12} + k_2 + k_3 + k_{23}^d, \tag{5}$$

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

$$c = k_{12}k_3, \tag{7}$$

где  $k_2 = k_{21} + k_{21}^d$ ,  $k_3 = k_{31} + k_{31}^d$ .

Принимая во внимание (2) в формуле (1), найдем зависимость интенсивности флуоресценции, нормированную на  $I_n = \beta k_{12} N_0$ , от времени:

$$I = \frac{I_{\text{фл}}}{I_n} = I_0 + I_1 + I_2, \tag{8}$$

где  $I_0$ ,  $I_1$  и  $I_2$  имеют вид

$$I_0 = y_0, I_1 = C_1 e^{\alpha_1 t}, I_2 = C_2 e^{\alpha_2 t}. \tag{9}$$

Из (8), (9) следует, что зависимость интенсивности от времени является биекспоненциальной. Согласно (3),  $\alpha_1 < 0$  и  $\alpha_2 < 0$ , поэтому слагаемые  $I_1$  и  $I_2$  в (8) экспоненциально затухают и интенсивность стремится к стационарному значению  $I_0$ . Предэкспоненциальные множители  $C_1$  и  $C_2$  определим из начальных условий для доли числа частиц  $y$  (2) в первом возбужденном состоянии [4]:

$$y(0) = 0, y'(0) = k_{12}. \tag{10}$$

Используя (2), из (10) найдем систему уравнений для определения  $C_1$  и  $C_2$ :

$$\begin{cases} C_1 + C_2 + y_0 = 0, \\ \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 = k_{12}. \end{cases} \tag{11}$$

Отсюда следует, что

$$C_1 = \frac{k_{12} + y_0 \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad C_2 = \frac{k_{12} + y_0 \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}. \tag{12}$$

На рис. 3 показана зависимость интенсивности флуоресценции (8) от времени с учетом (3) и (12) для различных значений константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{23}^d$ . Линии проведены при следующих значениях параметров:  $k_{12} = 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3 = 10^3 \text{ с}^{-1}$ . Сразу же после включения фотовозбуждения наблюдается резкое нарастание, а затем относительно быстрый спад интенсивности к стационарному значению. С увеличением константы скорости  $k_{23}^d$  максимум интенсивности и стационарные значения интенсивности уменьшаются.

Время нарастания интенсивности  $t_m$  найдем из равенства нулю производной от интенсивности (8) по времени:

$$t_m = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} \ln \left[ -\frac{C_1 \alpha_1}{C_2 \alpha_2} \right]. \tag{13}$$

Тогда максимальное значение интенсивности

$$I_m = I_0 + C_1 e^{\alpha_1 t_m} + C_2 e^{\alpha_2 t_m}. \tag{14}$$

На рис. 4, 5 показаны зависимости времени нарастания  $t_m$  (13) и максимального значения интенсивности  $I_m$  (14) от константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{23}^d$  при различных значениях константы скорости фотовозбуждения  $k_{12}$ . Нарастание интенсивности происходит за время порядка  $10^{-8}$  с. При увеличении  $k_{23}^d$   $t_m$  и  $I_m$  уменьшаются. Рост константы скорости  $k_{12}$  приводит к уменьшению времени нарастания и увеличению максимальных значений интенсивности.

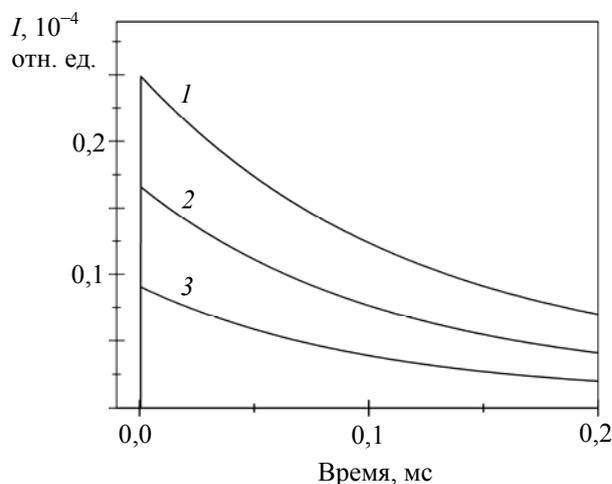


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени при различных значениях константы скорости интеркомбинационной конверсии: 1 –  $k_{23}^d = 0,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ; 2 –  $k_{23}^d = 0,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ; 3 –  $k_{23}^d = 10^9 \text{ с}^{-1}$

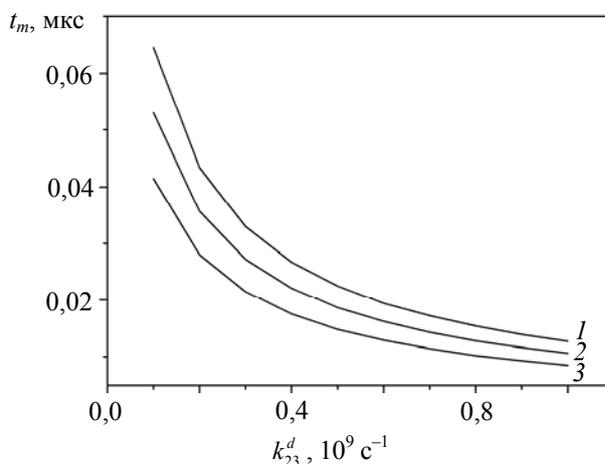


Рис. 4. Зависимость времени нарастания от константы скорости интеркомбинационной конверсии при различных значениях константы скорости фотовозбуждения: 1 –  $k_{12} = 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; 2 –  $k_{12} = 10^4 \text{ с}^{-1}$ ; 3 –  $k_{12} = 10^5 \text{ с}^{-1}$

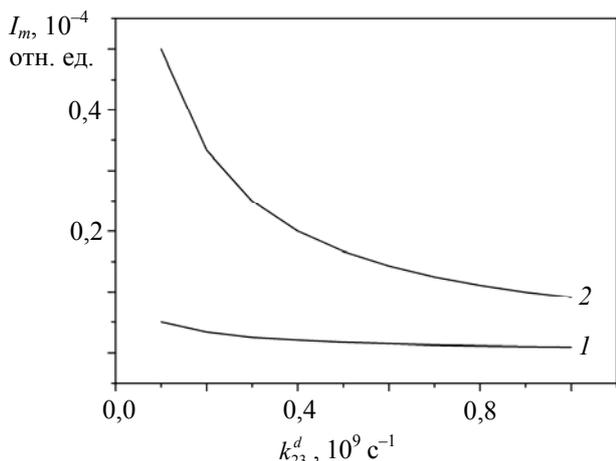


Рис. 5. Зависимость максимального значения интенсивности от константы скорости интеркомбинационной конверсии при различных значениях константы скорости фотовозбуждения:  
 $1 - k_{12} = 10^3 \text{ c}^{-1}$ ;  $2 - k_{12} = 10^4 \text{ c}^{-1}$

Вклад экспоненциальных слагаемых  $I_1$  и  $I_2$  (9) в общую интенсивность (8) в разные промежутки времени оказывается неодинаковым и зависит как от коэффициентов  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  (3), так и от предэкспоненциальных множителей  $C_1$  и  $C_2$  (12). На рис. 6 и 7 показаны зависимости  $I_1$  и  $I_2$  от времени для различных значений константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k_{23}^d$ .

Первое слагаемое  $I_1 < 0$  и существенно при малых временах, когда  $t < t_m$ . Оно обеспечивает рост интенсивности (8) к максимальному значению  $I_m$  и при  $t \rightarrow t_m$  экспоненциально стремится к нулю. Спад интенсивности флуоресценции к стационарному значению определяет второе экспоненциальное слагаемое  $I_2$ , которое при больших промежутках времени стремится к нулю.

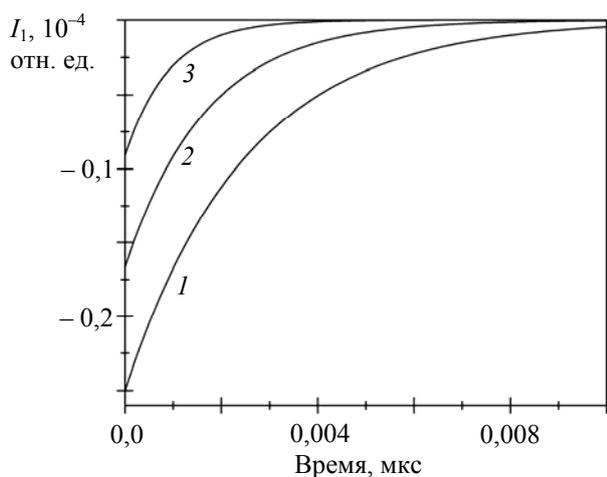


Рис. 6. Зависимость первого экспоненциального слагаемого от времени при различных значениях константы скорости интеркомбинационной конверсии:  
 $1 - k_{23}^d = 0,3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ;  $2 - k_{23}^d = 0,5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ;  
 $3 - k_{23}^d = 10^9 \text{ c}^{-1}$

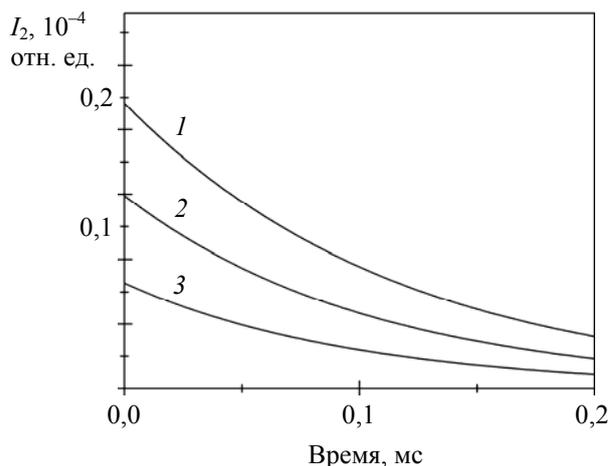


Рис. 7. Зависимость второго экспоненциального слагаемого от времени при различных значениях константы скорости интеркомбинационной конверсии:  
 $1 - k_{23}^d = 0,3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ;  $2 - k_{23}^d = 0,5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ;  
 $3 - k_{23}^d = 10^9 \text{ c}^{-1}$

Таким образом, при  $t \geq t_m$  зависимость интенсивности флуоресценции от времени определяется соотношением

$$I = I_0 + C_2 e^{\alpha_2 t} \quad (15)$$

Из (15) следует, что превышение  $\Delta I$  интенсивности  $I$  над стационарным значением  $I_0$  уменьшается по экспоненциальному закону

$$\Delta I = I - I_0 = C_2 e^{\alpha_2 t} \quad (16)$$

Время релаксации  $t_r$  определим из условия уменьшения величины  $\Delta I$  в  $e$  раз:

$$\frac{\Delta I_m}{\Delta I} = \frac{I_m - I_0}{I - I_0} = e^{-\alpha_2 t_r} = e \quad (17)$$

Отсюда с учетом (3) найдем

$$t_r = -\frac{1}{\alpha_2} = \frac{2}{a - \sqrt{a^2 - 4b}} \quad (18)$$

Из (5), (6) следует, что при  $k_{23}^d \gg k_3$  и  $k_{23}^d \gg k_{12}$ ,  $a^2 \gg 4b$ . Поэтому разложим корень квадратный в знаменателе (18) в ряд Тейлора и воспользуемся первыми двумя слагаемыми в этом ряду

$$\sqrt{a^2 - 4b} \approx a - \frac{2b}{a} \quad (19)$$

Тогда с учетом (5), (6) получим

$$t_r \approx \frac{a}{b} \approx \frac{k_2 + k_{23}^d}{k_{12} k_{23}^d + k_3 (k_2 + k_{23}^d)} \quad (20)$$

Время релаксации (20) представим в виде

$$t_r = \frac{1}{k_{12} \Phi_T + 1/\tau_T} \quad (21)$$

где  $\Phi_T$  – квантовый выход в триплетное состояние и  $\tau_T$  – время жизни триплетного состояния соответственно

$$\Phi_T = \frac{k_{23}^d}{k_2 + k_{23}^d}, \quad \tau_T = \frac{1}{k_3}. \quad (22)$$

Согласно (21),  $1/t_r$  при увеличении константы скорости фотовозбуждения  $k_{12}$  линейно возрастает

$$\frac{1}{t_r} = k_{12}\Phi_T + \frac{1}{\tau_T}. \quad (23)$$

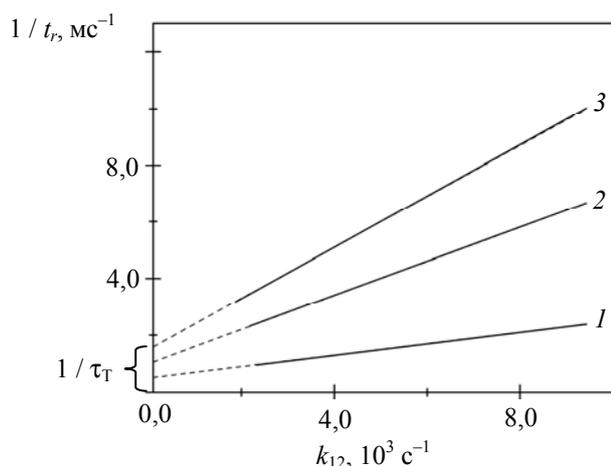


Рис. 8. Зависимость  $1/t_r$  от константы скорости фотовозбуждения:  
 1 –  $\Phi_T = 0,2$ ,  $\tau_T = 2$  мс; 2 –  $\Phi_T = 0,6$ ,  $\tau_T = 1$  мс;  
 3 –  $\Phi_T = 0,9$ ,  $\tau_T = 0,7$  мс

На рис. 8 показана зависимость  $1/t_r$  от  $k_{12}$  при различных значениях  $\Phi_T$  и  $\tau_T$ . При малых значениях константы скорости фотовозбуждения  $k_{12}$ , когда  $k_{12}\Phi_T \ll 1/\tau_T$ , время релаксации равно времени жизни триплетного состояния. С увеличением  $k_{12}$  время релаксации все больше будет отличаться от времени жизни триплетного состояния. Тангенс угла наклона этих линий численно равен квантовому выходу в триплетное состояние  $\Phi_T$ , а отрезки, отсекаемые на оси y при  $k_{12} = 0$ ,  $1/\tau_T$ .

**Заключение.** В работе исследовано влияние фотофизических параметров молекул на характеристики временного профиля флуоресценции. Полученные соотношения для времени нарастания, максимального значения интенсивности флуоресценции и времени релаксации могут быть использованы для нахождения фотофизических параметров сложных органических соединений. Временные характеристики профиля флуоресценции, в отличие от абсолютных значений интенсивности, не зависят от способа нормировки интенсивности, а определяются только значениями констант скоростей рассматриваемых процессов. Заметим, что данное рассмотрение справедливо для образцов с малой концентрацией молекул, когда они не взаимодействуют друг с другом. Влияние межмолекулярных взаимодействий может существенно изменить характер излучательной дезактивации возбужденных молекул.

### Литература

1. 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.
2. 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.
3. Фадеев В. В. Нелинейная флуориметрия как метод диагностики природных органических комплексов // *Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 1998. № 4. С. 49–57.
4. 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.
5. Кленицкий Д. В., Крук Н. Н. Флуоресценция и фосфоресценция красителей при стационарном фотовозбуждении // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика*. 2017. № 1. С. 27–31.

### References

1. 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.
2. Avarmaa R., Mauring 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.
3. 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).

4. 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).

5. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Fluorescence and phosphorescence of dyes at stationary photoexcitation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series 3, Physics and mathematics. Informatics, 2017, no. 1, pp. 27–31 (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 28.11.2017*