
**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.37+004.942

**ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ T_1 -СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ ПОРФИРИНОВ
НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ
УМЕНЬШЕНИЯ И ВОЗРАСТАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

© 2016 г. И. В. Станишевский*, С. М. Арабей*, В. А. Чернявский*, К. Н. Соловьев**

*Белорусский государственный аграрный технический университет, 220023 Минск, Беларусь

**Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

E-mail: ivanstanisheuski@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2016 г.

На примере молекул класса порфиринов показано, что при их возбуждении световыми импульсами прямоугоньно-ступенчатой формы и определенной длительности экспериментально наблюдается динамическое уменьшение и возрастание интенсивности флуоресценции, обусловленное изменением населенности нижнего триплетного (метастабильного) T_1 -состояния. На основании точных аналитических выражений, полученных для трехуровневой энергетической модели, установлена простая аналитическая связь между константами скоростей внутримолекулярных процессов и экспериментально измеряемыми параметрами кинетики уменьшения и возрастания флуоресценции. Учет изотропной трехмерной ориентации молекул, выполненный в рамках выбранной модели численными методами, позволил адекватно смоделировать наблюдаемую кинетику флуоресценции. Значения времени жизни T_1 -состояния исследованных молекул порфиринов в полимерных матрицах, полученные путем анализа экспериментальных кривых с использованием численного моделирования, коррелируют с литературными данными. Отмечены возможности и преимущества такого подхода.

DOI: 10.7868/S0030403416110192

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с широко известными методами определения времени жизни триплетного T_1 -состояния органических молекул, основанными на анализе затухания свечения фосфоресценции (импульсным и фазово-модуляционным [1]), существует и применяется метод, в котором аналогичные и другие сведения можно получить с помощью анализа кинетики флуоресценции, возбуждаемой фотоимпульсами прямоугоньной формы [2–4]. Интенсивность $S_0 \leftarrow S_1$ -флуоресценции достигает максимального значения в начальный момент действия прямоугоньного импульса фотовозбуждения (ФВ) и далее начинает уменьшаться по экспоненциальному закону к определенному стационарному значению. Такой характер кинетики связан с переходом молекул, возбуждаемых в канале $S_0 \rightarrow S_n$, в относительно долгоживущее (метастабильное) нижнее триплетное T_1 -состояние, поэтому спад интенсивности флуоресценции происходит вследствие возрастания населенности этого состояния. Эффект имеет обратимый характер и был назван фейдингом флуоресценции (ФФ) (фотофизическим “вы-

цветанием”) [2–4]. Поскольку ФФ связан с процессом установления равновесной населенности в системе энергетических уровней органических молекул при квазистационарном ФВ, то его наблюдение возможно при отличной от нуля эффективности заселения T_1 -состояния, обусловленного интеркомбинационной конверсией $S_n \rightsquigarrow T_1$. В эксперименте должен использоваться такой источник ФВ, время нарастания фронта светового прямоугоньного импульса которого намного меньше времени жизни триплетного состояния. Метод определения времени жизни T_1 -состояния, основанный на анализе ФФ, имеет определенные преимущества перед традиционными методами, поскольку позволяет:

- получать сведения о времени жизни T_1 -состояния даже в случае, когда фосфоресцентное излучение очень слабое или полностью отсутствует (состояние дезактивируется безызлучательно);

- повысить точность и экспрессность измерений, если в области спектра фосфоресценции чувствительность фотоприемников низкая;

– получать сведения о временах жизни триплетных состояний фотоизомерных форм, имеющих спектрально разделенные полосы флуоресценции, в случае наложения их полос фосфоресценции в результате отсутствия корреляции энергетических S_1 – T_1 -интервалов.

Недавно с помощью методов аналитического и численного компьютерного моделирования была исследована динамика населенности S_0 -, S_1 - и T_1 -уровней типичного металлопорфирина при квазистационарном ФВ [5–7]. Расчеты показали, что после резкого ослабления интенсивности стационарного ФВ, приводящего к скачкообразному пропорциональному уменьшению интенсивности флуоресценции, должно наблюдаться ее экспоненциальное возрастание до некоторого постоянного значения. Новый эффект, родственный по природе ФФ, был назван антифейдингом флуоресценции (АФ). Его реальность была доказана экспериментально при наблюдении кинетики флуоресценции цинкового комплекса тетрабензопорфина в полимерной матрице при 300 [5, 6] и 77 К [7]. Отметим, что экспериментальное наблюдение обоих эффектов (ФФ и АФ), следующих друг за другом, было реализовано благодаря использованию лазерного диода, модуляция тока которого позволила получить последовательность двухступенчатых, спадающих по интенсивности импульсов ФВ.

В настоящей работе метод, основанный на изучении кинетик ФФ и АФ, применен для характеристики T_1 -состояния ряда хлорофиллоподобных молекул при 77 К. В теоретической части работы установлена связь между константами скоростей внутримолекулярных процессов и экспериментально измеряемыми параметрами кинетики флуоресценции. Приближение к реальному эксперименту основывалось на численном моделировании динамики населенности электронных энергетических уровней. В расчетах была учтена изотропная пространственная ориентация молекул аналогично тому, как это было сделано в [7–9]. Для обработки симулированных и экспериментальных кинетик флуоресценции использованы современные численные методы решения обратной задачи, что позволило получить надежную информацию о T_1 -состоянии исследованных молекул и внутримолекулярных процессах с его участием.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФФ И АФ

Аналитическое решение системы балансных (обыкновенных дифференциальных) уравнений (1), описывающей кинетику населенностей электронных S_0 -, S_1 - и T_1 -уровней органического флуорофора при стационарном ФВ с учетом условия нормировки и замкнутости ($[S_0(t)] +$

$[S_1(t)] + [T_1(t)] = 1$), позволяет получить точное выражение для $[S_1(t)]$, а значит, для интенсивности флуоресценции $I(t)$ ($I(t) \sim [S_1(t)]$) [10],

$$\begin{cases} \frac{d[S_0]}{dt} + k_{exc}[S_0] - f[S_1] - p[T_1] = 0, \\ \frac{d[S_1]}{dt} - k_{exc}[S_0] + (f + k_{ST})[S_1] = 0, \\ \frac{d[T_1]}{dt} - k_{ST}[S_1] + p[T_1] = 0. \end{cases} \quad (1)$$

В (1) k_{exc} , f , k_{ST} и p – соответственно константа скорости ФВ, суммарная константа скорости дезактивации в канале S_1 – S_0 , константа скорости интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$ и суммарная константа скорости дезактивации T_1 -состояния. Отметим, что расщепление триплетного T_1 -уровня на подуровни не учитывалось. Символьные вычисления проводились с помощью программы Maxima [11].

На рис. 1 схематично представлены профиль двухступенчатого ФВ (а) и кинетика флуоресценции $I(t)$ гипотетической молекулы металлопорфирина (б), полученная в приближении одномерной модели (1). Отметим также, что при указанных на рис. 1б обозначениях интенсивностей относительные изменения интенсивностей δ процессов ФФ и АФ могут быть определены как $\delta_{ff} = [I_{ff}(0) - I_{ff}(\infty)]/I_{ff}(\infty)$ и $\delta_{af} = [I_{af}(0) - I_{af}(\infty)]/I_{af}(\infty)$ соответственно.

При определенных допущениях из уравнения для $[S_1(t)]$, вид которого весьма громоздкий, можно получить компактные, но достаточно точные выражения как для величин δ (δ_{ff} и δ_{af}), так и для характеристических времен τ процессов ФФ и АФ (τ_{ff} и τ_{af}), которые имеют аналогичный вид для обоих процессов [6]

$$\delta = \frac{k_{exc}Q_{ST}}{p} [S_0(0)] - [T_1(0)], \quad (2)$$

$$\tau = \frac{1}{p + k_{exc}Q_{ST}}. \quad (3)$$

Параметр Q_{ST} при условии малости интенсивности ФВ ($k_{exc}/f \ll 1$) и метастабильности уровня T_1 (в молекулах класса порфиринов p/f и $p/k_{ST} \ll 1$, типично 10^{-5}) близок по значению к квантовому выходу интеркомбинационной конверсии Φ_T : $\Phi_T = k_{ST}/(f + k_{ST})$. Например, при выполнении условия метастабильности и при стационарных типичных интенсивностях ФВ $k_{exc}/f \approx 10^{-5}$ величина $|Q_{ST} - \Phi_T| \approx 10^{-5}$. $[S_0(0)]$ и $[T_1(0)]$ – населенности электронных уровней в момент включения или изменения интенсивности двухступенчатого ФВ.

Если рассматривать начальный момент ФФ ($t = 0$), для которого $[S_0(0)] = 1$, а $[T_1(0)] = 0$, то с

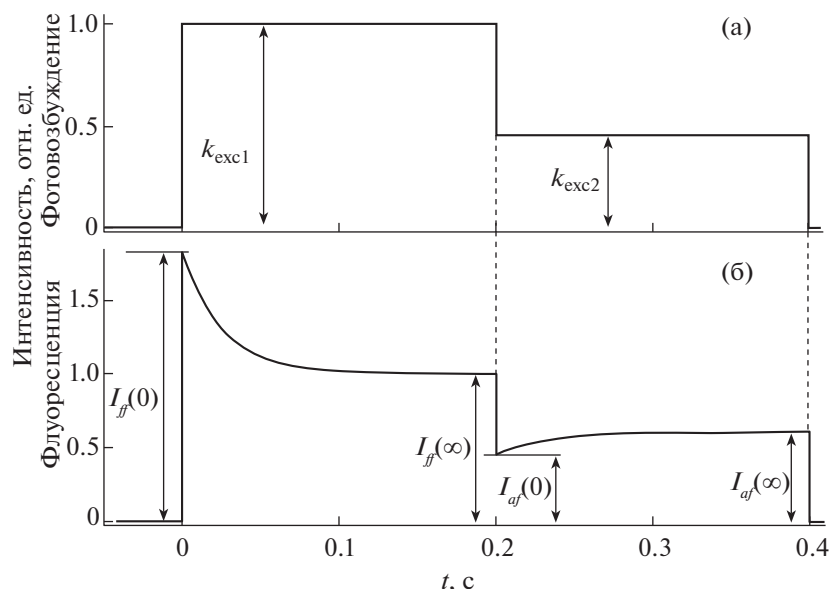


Рис. 1. а – Форма двухступенчатого импульса ФВ. б – Схематическое представление кинетики ФФ и АФ для гипотетической молекулы металлопорфирина ($k_{\text{exc1}} = 18.5 \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{exc2}} = 8.5 \text{ c}^{-1}$, $p = 22 \text{ c}^{-1}$, $f = 10^7 \text{ c}^{-1}$, $k_{ST} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$).

учетом (2) выражение (3) для характеристического времени ФФ может быть записано в виде

$$\tau_{ff} = \frac{1}{p(1 + \delta_{ff})}. \quad (4)$$

Учитывая соотношение между временем жизни T_1 -состояния τ_T и константой p ($\tau_T = p^{-1}$), из (4) получаем

$$\tau_T = (1 + \delta_{ff})\tau_{ff}. \quad (5)$$

Поскольку

$$1 + \delta_{ff} = \frac{I_{ff}(0)}{I_{ff}(\infty)}, \quad (6)$$

выражение (5) с учетом (6) будет иметь вид

$$\tau_T = \frac{I_{ff}(0)}{I_{ff}(\infty)} \tau_{ff}. \quad (7)$$

Таким образом, для нахождения τ_T необходимо из экспериментальной (или смоделированной) кинетической кривой ФФ определить значения $I_{ff}(0)$, $I_{ff}(\infty)$ и τ_{ff} . Выражение (7) для определения τ_T является гораздо более простым, чем те, что приведены в работах [2–4]. Принимая во внимание условие нормировки и замкнутости, а также то, что при значениях внутримолекулярных констант скоростей, указанных на рис. 1, $[S_0(t)]$ и $[T_1(t)] \gg [S_1(t)]$, связь между интенсивностями и населенностью

энергетических уровней S_0 и T_1 может быть представлена как

$$\frac{I_{ff}(0)}{I_{ff}(\infty)} = \frac{[S_0(0)]}{[S_0(\infty)]} = \frac{1}{1 - [T_1(\infty)]}. \quad (8)$$

Получить данные о времени жизни T_1 -состояния τ_T можно также из кинетической кривой АФ, зная начальные значения населенностей S_0 -, S_1 - и T_1 -уровней в момент скачкообразного уменьшения интенсивности ФВ. Из-за связанности и непрерывности процессов их значения будут равны соответствующим конечным значениям населенностей предыдущего процесса. Используя (2), (3) и (8), можно показать, что

$$\tau_T = \frac{I_{ff}(0) I_{af}(0)}{I_{ff}(\infty) I_{af}(\infty)} \tau_{af}. \quad (9)$$

Очевидно, что погрешность определения значения τ_T из кривой АФ больше, чем из кривой ФФ.

Выражения (7) и (9) были верифицированы аналитическими и численными методами (численные расчеты выполнялись в пакете Scilab [12]) для широкого диапазона значений констант скоростей внутримолекулярных процессов и ФВ. При интенсивностях ФВ, приводящих к $\delta_{ff} \leq 1$, значения τ_T , рассчитанные аналитическими и численными методами, были близки к значениям, вычисленным с помощью выражений (7) и (9). Относительное расхождение результатов, полученных упомянутыми методами, типично не превышало 10^{-6} .

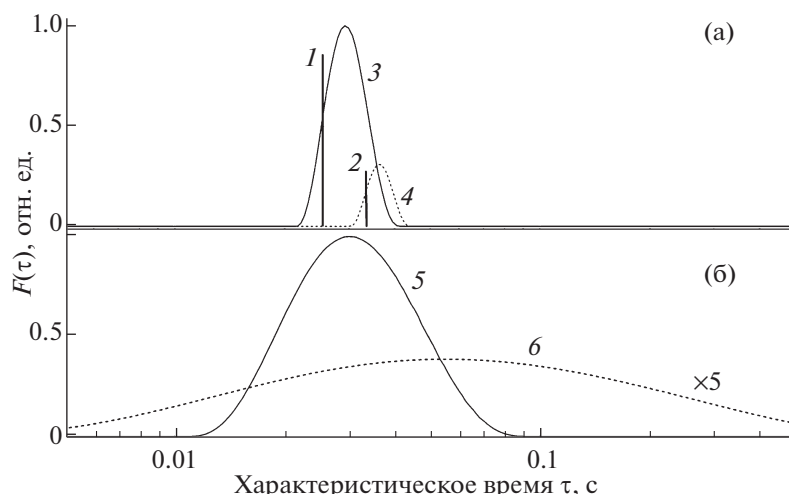


Рис. 2. Спектральная плотность характеристических времен $F(\tau)$ симулированных кинетик $\Phi\Phi$ (1, 3, 5) и $A\Phi$ (2, 4, 6) для типичного металлопорфирина ($f = 10^7 \text{ c}^{-1}$, $k_{ST} = 5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, $p = 22 \text{ c}^{-1}$, $k_{exc1} = 18.5 \text{ c}^{-1}$ и $k_{exc2} = 8.5 \text{ c}^{-1}$). а – Расчеты в приближении одномерной (1, 2) и трехмерной (3, 4) моделей при отсутствии шума. б – Расчеты в приближении трехмерной (5, 6) модели при максимальной амплитуде шума, равной $\pm 0.033I(0)$.

Численное моделирование показало, что приведенные выше выражения справедливы и для случаев, когда многоуровневую энергетическую модель можно свести к трехуровневой. Например, в случае модели, в которой возбуждаются высоколежащие синглетные состояния (переходы $S_0 \rightarrow S_n$) с последующим заселением S_1 -состояния в результате внутренней конверсии с участием колебательных подуровней (переходы $S_n \rightsquigarrow S_1$).

Для моделирования кинетики процессов $\Phi\Phi$ и $A\Phi$, которые предполагалось наблюдать в реальных экспериментах, в рамках трехуровневой модели был произведен учет пространственной ориентации изотропно распределенных невзаимодействующих и неподвижных линейных осцилляторов поглощения и испускания. Использование трехмерной модели и методик численных расчетов, описанных в [8, 9], ожидаемо выявило дисперсию характеристических времен $\Phi\Phi$ и $A\Phi$ аналогично той, которая отмечалась для кинетики фото процессов в [8].

В настоящей работе кинетические кривые $\Phi\Phi$ и $A\Phi$, численно симулированные в рамках трехмерной трехуровневой модели и экспериментально полученные при 77 К, обрабатывались с помощью алгоритмов CONTIN [13] и FTIKREG [14]. Эти программы, используя различные методы решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода (10), вычисляли функцию спек-

тральной плотности характеристических времен $F(\tau)$ процессов $\Phi\Phi$ и $A\Phi$:

$$I(t) = \int_0^{\infty} F(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau, \quad (10)$$

где $I(t)$ – исследуемые зависимости $I_{ff}(t)$ и/или $I_{af}(t)$.

На рис. 2а показаны результаты определения спектральной плотности характеристических времен $F(\tau)$ симулированных кинетических кривых $\Phi\Phi$ и $A\Phi$, подобных тем, что изображены на рис. 1б. Положение максимумов $F(\tau)$ для трехмерной модели (кривые 3 и 4 на рис. 2а) превышает значения τ для одномерной модели (вертикальные линии 1 и 2 на рис. 2а). Это объясняется тем, что в одномерной модели k_{exc} является константой, а в трехмерной модели принимает целый ряд значений в диапазоне от нуля до k_{exc} . Дело в том, что поглощающие диполи, ориентированные под разными полярными углами Θ к электрическому вектору лазерного света, будут возбуждаться с вероятностью $\sim \cos^2\Theta$, что приводит к изменению эффективного значения k_{exc} . Несовпадение максимумов $F(\tau)$ полос 3 и 4 объясняет выражение (3). Симулирование кинетик с разными значениями $k_{exc} Q_{ST}/p$ показало нецелесообразность использования высоких интенсивностей $\Phi\Phi$, при которых $\delta_{ff} \gg 1$, прежде всего по причине возрастания погрешности определения относительных интенсивностей, а следовательно, и τ_T . Кроме того, при $\delta \gg 1$ полосы $F(\tau)$ начинают уширяться и проявлять структуру, что, вообще говоря, также затрудняет определение значений τ_T .

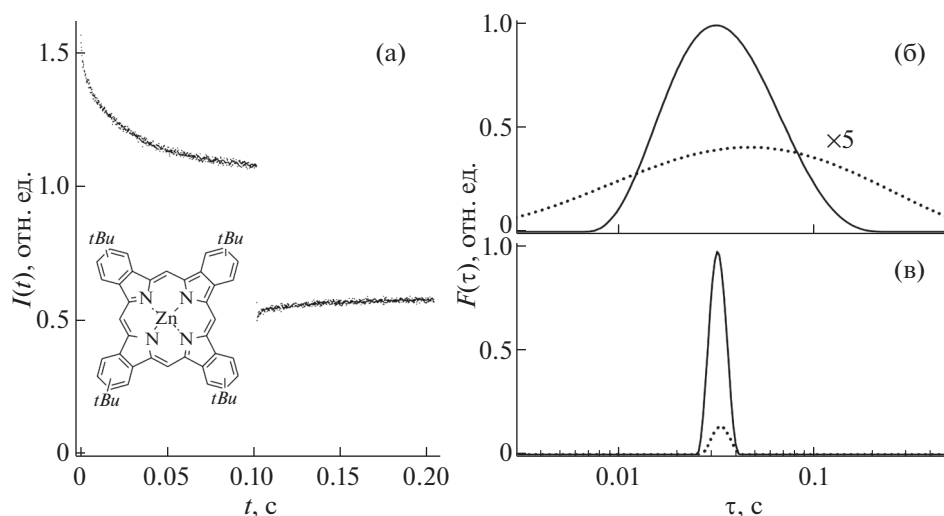


Рис. 3. а – Экспериментальные кинетические кривые ФФ и АФ $\text{Zn}-(t\text{Bu})_4\text{-ТБП}$ в ПВБ при 77 К. Рассчитанные спектральные плотности характеристических времен $F(\tau)$ для зашумленных (б) и сглаженных вейвлет-фильтром Добеши (в) экспериментальных кривых кинетик ФФ (сплошные линии) и АФ (пунктирные линии).

Для корректного сопоставления симулированных данных с экспериментальными, как правило, зашумленными кинетическими кривыми, к симулированным (гладким) кривым добавлялась контролируемая доля шума пуассоновского типа. Это ожидаемо приводило к дополнительному уширению полос $F(\tau)$ (кривые 5 и 6, рис. 2б), а также к смещению положения их максимумов: максимумы полос 3 и 5, а также 4 и 6 не совпадают. Для кривых 4 и 6 несовпадение максимумов полос $F(\tau)$ более заметно, чем для кривых 3 и 5, вследствие меньшего соотношения “сигнал/шум” исходной кинетической кривой АФ по сравнению с кривой ФФ. Заметим, что зашумленность исходной кривой $I(t)$ в общем случае является основным фактором погрешности определения положения полосы $F(\tau)$.

Кроме того, в случаях, если расчеты дают асимметрию или структурность полос $F(\tau)$, может оказаться целесообразным определять значение τ не по максимуму $F(\tau)$, а по положению центра тяжести полосы или группы полос.

Отметим, что отношение величин $I_{ff}(\infty)/I_{af}(0)$ должно быть строго равно отношению интенсивностей ступеней импульса ФВ ($k_{\text{exc1}}/k_{\text{exc2}}$ на рис. 1а). В эксперименте это позволяет контролировать как параметры лазерных импульсов ФВ, так и фотофизику наблюдаемых процессов. Несоответствие отношений может быть обусловлено, в частности, присутствием вынужденного излучения, которое, как показывают результаты предварительных расчетов, увеличивает отношение $I_{ff}(\infty)/I_{af}(0)$, практически не влияя на точность определения τ_T . Можно контролировать и фото-

физику процессов ФФ и АФ, сопоставляя вид соответствующих распределений $F(\tau)$.

Изученные в результате численного симулирования процессов ФФ и АФ закономерности были использованы при анализе экспериментальных данных и их интерпретации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в настоящей работе являлись синтетические тетрапиррольные соединения: Zn -тетрабензопорфин (ZnТБП), Zn -тетра(*мет*-бутил)тетрабензопорфин ($\text{Zn}-(t\text{Bu})_4\text{-ТБП}$) и свободные основания порфина ($\text{H}_2\text{П}$), дигидропорфина (хлорина) ($\text{H}_2\text{Х}$), *мезо*-тетрапропилхлорина ($\text{H}_2\text{ТПХ}$), *мезо*-тетрафенилпорфина ($\text{H}_2\text{ТФП}$), *N*-метил-*мезо*-тетрафенилпорфина (*N*- $\text{CH}_3\text{-ТФП}$), *мезо*-тетра(сульфонатофенил)порфина ($\text{H}_2\text{ТСФП}$) и тетра(*мет*-бутил)тетраазапорфина ($\text{H}_2-(t\text{Bu})_4\text{-ТАП}$). Структурные формулы некоторых исследованных соединений приведены на вставках рис. 3 и 4. Экспериментальные образцы представляли собой полимерные пленки поливинилбутирала (ПВБ) или полистирола (ПС) толщиной 100–200 мкм, полученные методом полива и окрашенные пигментами ($\sim 10^{-5}$ моль/л). Все спектрально-кинетические измерения флуоресценции выполнены при 77 К.

В качестве источника ФВ флуоресценции использовался лазерный диод (аналог SANYO DL4146-101S, $\lambda_{\text{возб}} \approx 405$ нм) мощностью излучения единицы мВт, питаемый генератором токовых импульсов прямоугольной двухступенчатой

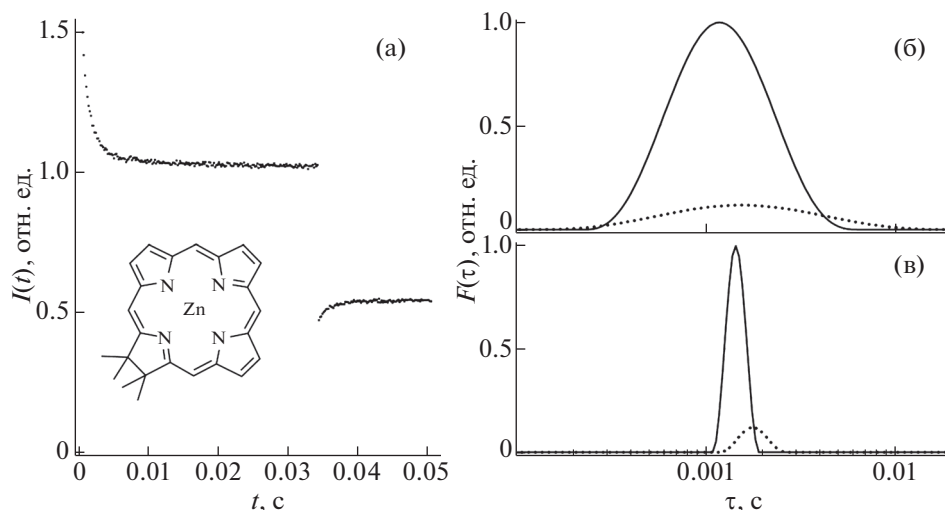


Рис. 4. а – Экспериментальные кинетические кривые ФФ и АФ H_2X в ПВБ при 77 К. Рассчитанные спектральные плотности характеристических времен $F(\tau)$ для зашумленных (б) и сглаженных вейвлет-фильтром Добеши (в) экспериментальных кривых кинетик ФФ (сплошные линии) и АФ (пунктирные линии).

формы с фронтами нарастания и спада ≈ 50 нс (форма светового импульса схематически изображена на рис. 1а). Длительность ступеней и отношение их амплитуд могли быть заданы независимо. Детектирование излучения производилось в 0–0-полосах флуоресценции объектов исследования с использованием ФЭУ (PM943-02, Hamamatsu, Япония). Более подробные сведения о методике регистрации кинетических кривых и сборе данных приведены в [6]. В измерительный комплекс [6] были дополнительно внесены некоторые изменения: использован более эффективный радиатор лазерного диода; ток ФЭУ в напряжении преобразовывал операционный усилитель AD8065, аналого-цифровое преобразование выполнялось микроконтроллером PIC18F2458.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры типичных временных зависимостей интенсивности ФФ и АФ объектов исследования при возбуждении лазерными импульсами прямоугольной двухступенчатой формы показаны на рис. 3а ($Zn-(tBu)_4$ -ТБП в ПВБ, $\lambda_{\text{рег}} = 630$ нм) и на рис. 4а (H_2X в ПВБ, $\lambda_{\text{рег}} = 635$ нм). Отметим, что по сравнению с результатами [6] получаются более длинные времена спада и восстановления интенсивности флуоресценции вследствие отсутствия тушения T_1 -состояния порфиринов молекулярным кислородом при 77 К.

На рис. 3б и 4б показаны спектральные плотности характеристических времен $F(\tau)$ (рассчитанных с помощью CONTIN) экспериментальных кинетик ФФ и АФ, изображенных на рис. 3а и 3б

соответственно. Положение и взаимное смещение максимумов полос $F(\tau)$ ФФ и АФ $Zn-(tBu)_4$ -ТБП и H_2X хорошо согласуется с тем, что следует из выражений (3) и численных расчетов при использовании внутримолекулярных констант скоростей, известных для этих соединений. Вид и уширение полос $F(\tau)$, в частности изображенных на рис. 3б, имеет значительное сходство с симулированными кривыми, изображенными на рис. 2б, что указывает на адекватность численных расчетов, выполненных для трехмерной модели.

На рис. 3в и 4в изображены зависимости $F(\tau)$ для экспериментальных кинетических кривых, сглаженных с использованием вейвлет-фильтра Добеши. Видно, что устранение шума приводит к существенному сужению полос $F(\tau)$ ФФ и АФ, а также к незначительным относительным смещениям их максимумов (в некоторых случаях разнонаправленных). Этот результат соответствует данным численных расчетов, приведенным выше (рис. 2). Однако следует отметить, что для достижения оптимального результата в практически каждом случае требуется подбор или корректировка параметров фильтрации, что осложняет ее рутинное применение.

В целом зависимости $F(\tau)$, полученные для экспериментальных данных, хорошо согласовывались с аналогичными, вычисленными для симулированных кинетик в приближении трехмерной модели.

В итоге, определяя максимумы полос $F(\tau)$ ФФ и АФ, находились значения τ_{ff} и τ_{af} . Значения интенсивностей $I_{ff}(0)$, $I_{ff}(\infty)$, $I_{af}(0)$ и $I_{af}(\infty)$ определялись из соответствующих экспериментальных кинетических кривых ФФ и АФ. Время жизни

Времена жизни T_1 -состояния (τ_T) исследованных порфиринов

Соединение/матрица	$\lambda_{рег}$, нм	τ_T , мс		τ_T , мс; (матрица) [данные литературные]
		ФФ	АФ	
ZnТБП/ПВБ	629	45 ± 7	46 ± 8	40 (ЭПА*) [15] 52 ± 10 (октан) [16]
Zn-(<i>tBu</i>) ₄ -ТБП/ПВБ	630	48 ± 7	50 ± 8	
H ₂ П/ПВБ	614	6.7 ± 1.0	6.8 ± 1.2	11.5 (ПЭП**) [15] 11 (октан+бензол) [17]
H ₂ X/ПВБ	635	2.0 ± 0.3	2.1 ± 0.3	5 (?) [18]
H ₂ ТПХ/ПВБ	652	1.1 ± 0.15	1.1 ± 0.15	
H ₂ ТФП/ПВБ	645	3.7 ± 0.6	3.8 ± 0.6	5.6 (ПЭП) [15]
H ₂ ТСФП/ПВБ	645	4.2 ± 0.6	4.3 ± 0.7	
N-CH ₃ -ТФП/ПС	676	0.65 ± 0.15	0.70 ± 0.20	
H ₂ -(<i>tBu</i>) ₄ -ТАП/ПВБ	620	0.85 ± 0.15	0.90 ± 0.20	1.4 (ЭПИП***) [19]

*ЭПА – этиловый эфир-петролейный эфир-этанол (5:5:2). **ПЭП – петролейный эфир-пропанол (1:1). ***ЭПИП – диэтиловый эфир-петролейный эфир-изопропиловый спирт (5:5:2).

T_1 -состояния τ_T вычислялось по соотношениям (7) и (9). Полученные из кинетических зависимостей ФФ и АФ значения τ_T для исследованных соединений, а также приведенные для сравнения литературные данные представлены в таблице.

Как видно из таблицы, имеется разброс значений τ_T , полученных из кинетик ФФ и АФ, который главным образом связан с более чем в два раза меньшим отношением “сигнал-шум” кинетических кривых АФ. Согласно численным расчетам, максимум спектра $F(\tau)$ смещается в сторону больших значений в случае увеличения шума кинетической кривой (рис. 2, сравни пары кривых 3 и 5 с 4 и 6), что объясняет различия значений τ_T . Полученные значения τ_T для ряда исследованных соединений качественно вполне согласуются с литературными данными [15–19], а имеющиеся расхождения могут быть связаны с влиянием среды (растворитель, полимер) и неточностью обработки осциллограмм в ранних работах.

Важно отметить, что разработанный и примененный флуоресцентный метод позволяет уверенно определять значения τ_T некоторых свободных оснований порфиринов, интенсивность фосфоресценции которых, как известно, очень слабая. В частности, τ_T для H₂ТФП в спиртово-эфирной среде по данным [15] составляет 5.6 мс. Согласно нашим данным, H₂ТФП в ПВБ при 77 К имеет более короткоживущее триплетное T_1 -состояние (см. таблицу). Кроме того, H₂ТФП имеет меньше τ_T , чем его сульфированный аналог, и оба значения уверенно определены. Следует подчеркнуть, что в зависимостях $F(\tau)$ свободных оснований исследованных соединений не

выявлены полосы, которые могли бы быть интерпретированы как вклад процессов NH-таутомерии, что является дополнительным преимуществом использованного флуоресцентного метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы было выявлено и сформулировано несколько методических преимуществ использования разработанного метода, основанного на использовании импульсного двухступенчатого ФВ и наблюдения кинетик связанных процессов ФФ и АФ, для определения времен жизни нижнего метастабильного состояния и анализа протекающих фото процессов. Совместный анализ кинетических кривых процессов ФФ и АФ, следующих друг за другом, позволяет более надежно определять τ_T . При этом заметное отклонение экспериментально определенных параметров от аналогичных расчетных может быть полезной характеристикой системы. Например, свидетельствовать о неприменимости к ней трехуровневой модели. Необходимо отметить, что наблюдение флуоресцентного сигнала специфической формы (кривые ФФ и АФ) может однозначно указывать на присутствие в системе флуорофоров с заселяемым метастабильным состоянием и, что более важно, даже в случае отсутствия фосфоресцентного свечения. Существенно, что применение двухступенчатого ФВ позволяет обнаружить флуоресценцию среди других возможных видов вторичного свечения благодаря характерной кинетике ее спада и нарастания (“сигнатуре”). Разработанный в настоящей работе метод численного моделирования экспериментальных кривых ФФ и АФ представляется пер-

спективным для изучения свойств не только нижнего триплетного состояния органических флуорофоров, но и метастабильного уровня любой природы других систем, а также для обнаружения и идентификации их малых количеств в модельных и биологических системах, т.е. для создания нового люминесцентного метода количественного и качественного анализа веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 488 с.
2. *Avarmaa R.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 2. P. 441.
3. *Bentham L., Koehorst R.B.M., Schaafsma T.J.* // J. Mol. Struct. 1982. V. 79. P. 455.
4. *Mauring K., Renge I., Sarv P., Avarmaa R.* // Spectrochim. Acta A. 1987. V. 43. № 4. P. 507.
5. *Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А.* // Сб. Науч. трудов "IV Конгресс физиков Беларуси". Минск: Ковчег, 2013. С. 216.
6. *Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А.* // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. № 3. С. 368.
7. *Станишевский И.В., Чернявский В.А., Арабей С.М., Соловьев К.Н.* // Матер. X Междунар. научно-техн. конф. "Квантовая электроника". Минск: РИВШ, 2015. С. 242.
8. *Станишевский И.В., Соловьев К.Н.* // Опт. и спектр. 2004. Т. 97. № 2. С. 286.
9. *Станишевский И.В., Чернявский В.А.* // Журн. прикл. спектр. 2015. Т. 82. № 5. С. 666.
10. *Станишевский И.В., Соловьев К.Н.* // Журн. прикл. спектр. 1998. Т. 65. № 4. С. 532.
11. Maxima. Электронный ресурс. Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Maxima_\(software\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Maxima_(software))
12. Scilab. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab>
13. *Provencher S.W.* // Comp. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 213.
14. *Elster C., Honerkamp J., Weese J.* // Rheologica Acta. 1992. V. 30. № 2. P. 161.
15. *Градюшко А.Т., Цвирко М.П.* // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. № 4. С. 548.
16. *Vajeta L., Gouterman M., Rose C.B.* // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 39. № 3. P. 421.
17. *Цвирко М.П., Соловьев К.Н., Градюшко А.Т., Дворников С.С.* // Опт. и спектр. 1975. Т. 38. В. 4. С. 705.
18. *Gouterman M.* // The Porphyrins. Ed. by. Dolphin D. Elsevier, Academic Press Inc., V. III. Physical Chemistry. Part A. 1978. P. 1–163.
19. *Шушкевич И.К., Копраненков В.Н., Дворников С.С., Соловьев К.Н.* // Журн. прикл. спектр. 1987. Т. 46. № 4. С. 583.