

08,09

Моделирование кинетики затухания фосфоресценции молекул донора матрично-изолированных донорно-акцепторных пар

© Н.В. Жданова, М.И. Дерябин

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: zhdanova_n@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2015 г.
В окончательной редакции 17 марта 2015 г.)

Методом численного моделирования проанализирована кинетика затухания фосфоресценции триплетных возбуждений, являющихся донорами энергии в матрично-изолированных донорно-акцепторных парах. Отмечено, что учет в процессе передачи энергии состояний донорно-акцепторных пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии, может проявляться в характере кинетики затухания фосфоресценции молекул донора и в ее зависимости от мощности возбуждения.

1. Введение

Многие фотофизические процессы и фотохимические реакции в органических средах протекают с участием триплетных состояний молекул [1]. Заселение триплетных состояний может осуществляться как в результате фотовозбуждения, так и передачей триплетных возбуждений от других молекул — доноров энергии [2]. Для интерпретации результатов экспериментальных исследований и прогнозирования динамики таких процессов необходимо знать закономерности влияния различных факторов на вероятность межмолекулярного триплет-триплетного переноса энергии. Важная информация об этих закономерностях заключена в кинетике затухания фосфоресценции донора [2]. В твердых матрицах, которые широко используются при изучении закономерностей межмолекулярного триплет-триплетного переноса энергии, передача триплетных возбуждений возможна как в молекулярных ансамблях, так и в отдельных, не взаимодействующих друг с другом донорно-акцепторных парах. Кинетика затухания фосфоресценции компонент донорно-акцепторной смеси может существенно отличаться для этих двух случаев [3]. В настоящей работе составлены и решены кинетические уравнения для изолированных донорно-акцепторных пар и выполнен вычислительный эксперимент с использованием полученного решения для кинетики затухания фосфоресценции донора, что позволило установить ряд ее особенностей, неизвестных ранее.

2. Модель

В общем случае донорно-акцепторная пара может находиться в одном из четырех состояний (рис. 1). Первое — обе молекулы находятся в основном синглетном S_0 -состоянии; второе — молекула донора находится в возбужденном триплетном T^D -состоянии, а

молекула акцептора в основном S_0^A -состоянии; третье — молекула донора находится в основном S_0^D -состоянии, а молекула акцептора в возбужденном триплетном T^A -состоянии; четвертое — обе молекулы находятся в возбужденном триплетном состоянии. K_T^D и K_T^A — константы скоростей внутримолекулярной дезактивации триплетных возбуждений для донора и акцептора соответственно. Константа скорости перехода молекул донора из основного состояния в триплетное, через возбужденное синглетное — K_0^D . Константа скорости передачи триплетных возбуждений молекулой донора молекуле акцептора — K_{ex} . Здесь мы пренебрегаем парами, в которых донор находится в возбужденном синглетном состоянии, поскольку их число мало. Акцептор не поглощает возбуждающее излучение. Число донорно-акцепторных пар в каждом состоянии — N_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Такое представление состояний системы и переходов между ними в теории случайных процессов принято называть размеченным графом состояний [4].

Квантовая интенсивность фосфоресценции молекул донора прямо пропорциональна их числу в триплетном

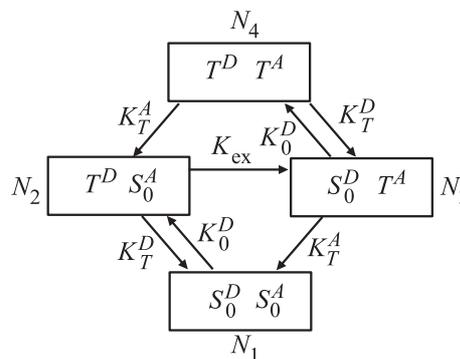


Рис. 1. Размеченный граф энергетических состояний донорно-акцепторных пар.

состоянии. Поэтому в нашем случае она равна

$$I(t) = K_r^D [N_2(t) + N_4(t)], \quad (1)$$

где K_r^D — константа скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений молекул донора. Величины $N_2(t)$ и $N_4(t)$ находим из уравнений баланса, которые после прекращения возбуждения ($K_0^D = 0$) имеют вид

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = K_T^D N_2(t) + K_T^A N_3(t), \quad (2)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = K_T^A N_4(t) - (K_T^D + K_{\text{ex}}) N_2(t), \quad (3)$$

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = K_T^D N_4(t) + K_{\text{ex}} N_2(t) - K_T^A N_3(t), \quad (4)$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = -(K_T^D + K_T^A) N_4(t). \quad (5)$$

Если возбуждение прекращается после достижения стационарного режима, то решением (2)–(5) относительно $N_2(t)$ и $N_4(t)$ являются следующие выражения:

$$N_4(t) = N_4^{\text{st}} \exp[-(K_T^D + K_T^A)t], \quad (6)$$

$$N_2(t) = \left(N_2^{\text{st}} - \frac{K_T^A}{K_{\text{ex}} - K_T^A} N_4^{\text{st}} \right) \exp[-(K_T^D + K_{\text{ex}})t] + \frac{K_T^A}{K_{\text{ex}} - K_T^A} N_4^{\text{st}} \exp[-(K_T^D + K_T^A)t]. \quad (7)$$

Из уравнений баланса для стационарного режима

$$K_T^D N_2^{\text{st}} + K_T^A N_3^{\text{st}} - K_0^D N_1^{\text{st}} = 0, \quad (8)$$

$$K_0^D N_1^{\text{st}} + K_T^A N_4^{\text{st}} - (K_T^D + K_{\text{ex}}) N_2^{\text{st}} = 0, \quad (9)$$

$$K_T^D N_4^{\text{st}} + K_{\text{ex}} N_2^{\text{st}} - (K_T^A + K_0^D) N_3^{\text{st}} = 0, \quad (10)$$

$$K_0^D N_3^{\text{st}} - (K_T^D + K_T^A) N_4^{\text{st}} = 0 \quad (11)$$

N_4^{st} выражаем через N_2^{st}

$$N_4^{\text{st}} = \frac{K_0^D K_{\text{ex}} N_2^{\text{st}}}{(K_T^A + K_0^D)(K_T^D + K_T^A) - K_0^D K_T^D}. \quad (12)$$

Учитывая (12), (7), (6) и (1) после соответствующих преобразований имеем

$$I(t) = \frac{K_r^D N_2^{\text{st}}}{C} \times \left\{ (C - B) \exp[-(K_T^D + K_{\text{ex}})t] + A \exp[-(K_T^D + K_T^A)t] \right\}, \quad (13)$$

где

$$A = K_{\text{ex}}^2 K_0^D; \quad B = K_T^A K_0^D K_{\text{ex}};$$

$$C = (K_{\text{ex}} - K_T^A)(K_0^D + K_T^A)(K_T^D + K_T^A) - (K_{\text{ex}} - K_T^A) K_0^D K_T^D. \quad (14)$$

При $t = 0$ начальная интенсивность равна

$$I(0) = \frac{K_r^D N_2^{\text{st}} (A + C - B)}{C}. \quad (15)$$

Таким образом, согласно математической модели (2)–(5) переноса энергии триплетных возбуждений в изолированных донорно-акцепторных парах, в отсутствие статистического разброса пар по константам скоростей переходов, кинетика затухания фосфоресценции донора, в общем случае, является двухэкспоненциальной. Однако согласно модели, построенной с использованием схемы энергетических уровней компонент донорно-акцепторной пары, она должна быть одноэкспоненциальной [2] при выполнении выше указанных условий. Вклад первой экспоненты в кинетику затухания фосфоресценции донора определяется величиной $(C - B)$, а второй экспоненты — величиной A . Времена затухания первой и второй экспонент соответственно равны

$$\tau_1 = (K_T^D + K_{\text{ex}})^{-1} \text{ и } \tau_2 = (K_T^D + K_T^A)^{-1}. \quad (16)$$

Величина K_0^D зависит от интенсивности возбуждающего света [5]. Этим определяется зависимость A и $(C - B)$, следовательно, и кинетики затухания фосфоресценции донора от данной величины. В случае одноэкспоненциальной кинетики такой зависимости не должно быть [2].

3. Методы расчета

В настоящей работе мы ограничиваемся вычислительным экспериментом кинетики затухания фосфоресценции донора невзаимодействующих между собой донорно-акцепторных пар, образованных в твердых матрицах из примесных молекул, с временем жизни триплетных возбуждений компонент от 0.1 до 10 с при температурах 77 К. Такие системы часто используются на практике при изучении переноса энергии триплетных возбуждений. К ним, в частности, относятся ароматические соединения, такие как фенантрен, карбазол (доноры энергии), нафталин, аценафтен (акцепторы энергии), в качестве матриц используются толуол, этанол, н-гексан [2]. Для этих систем заселенность триплетного уровня может достигать 50% и выше при возбуждении широко используемыми источниками света [5,6]. При выполнении этого условия величины A и $(C - B)$ соизмеримы, и при анализе кинетики необходимо учитывать вклад в нее обеих экспонент. Мы так же считаем, что соответствующие константы скоростей для всех донорно-акцепторных пар одинаковы. При компьютерном моделировании кинетики затухания фосфоресценции донора строилась зависимость $\ln[I(t)/I(0)]$ от времени t с шагом $0.1\tau_1$ при $\tau_1 < \tau_2$ или $0.1\tau_2$, если $\tau_2 < \tau_1$. Это позволяло нам производить оценку вклада каждой из экспонент в кинетику при различных значениях K_0^D и отклонение кинетики от одноэкспоненциальной с временем затухания τ_1 . Одноэкспоненциальный характер кинетики с временем затухания τ_1 соответствует условиям, когда вкладом излучения пар N_4 пренебрегают.

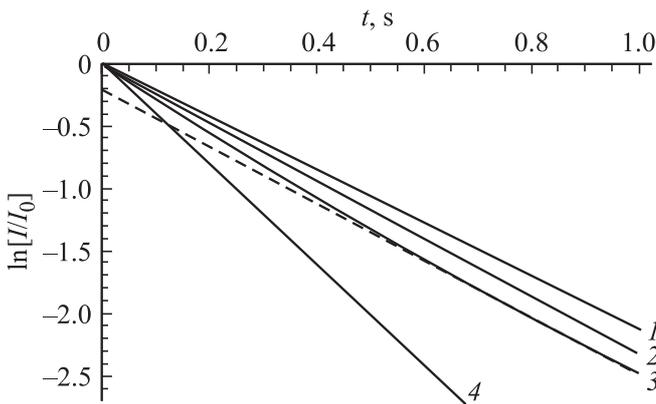


Рис. 2. Кинетика затухания фосфоресценции донора для различных K_{ex} при постоянном значении $K_0^D = 0.5 \text{ s}^{-1}$. (1 — 1.5 s^{-1} ; 2 — 2.0 s^{-1} ; 3 — 3.0 s^{-1} ; 4 — 3.0 s^{-1}). Штриховая линия — линейная зависимость.

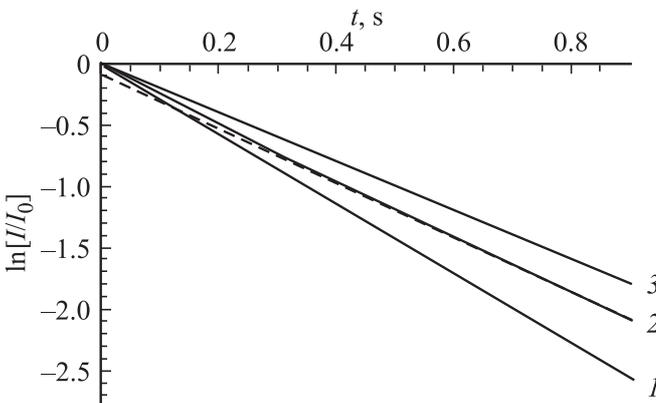


Рис. 3. Зависимость кинетики затухания фосфоресценции донора от K_0^D (1 — 0.05 s^{-1} ; 2 — 0.5 s^{-1} ; 3 — 2.0 s^{-1}). Штриховая линия — линейная зависимость.

4. Результаты вычислительного эксперимента и их обсуждение

Результаты вычислительного эксперимента зависимости кинетики затухания фосфоресценции донора от K_{ex} , полученные с использованием выражения (13) для донорно-акцепторных пар с $K_T^A = 1.0 \text{ s}^{-1}$, $K_T^D = 1.0 \text{ s}^{-1}$ и $K_0^D = 0.5 \text{ s}^{-1}$ приведены на рис. 2 (кривые 1–3). Здесь же приведена кривая затухания фосфоресценции донора для случая $K_{\text{ex}} = 3.0 \text{ s}^{-1}$ без учета вклада пар N_4 в интенсивность фосфоресценции (кривая 4). Как видно, вклад пар N_4 в кинетику затухания может приводить к существенному замедлению затухания фосфоресценции донора (кривая 3). При постоянном возбуждении это замедление будет тем больше, чем больше K_{ex} (меньше расстояние между компонентами донорно-акцепторной пары).

Другой особенностью зависимости кинетики затухания фосфоресценции донора от K_{ex} является ее от-

клонение от экспоненциального характера в отсутствие статистического разброса донорно-акцепторных пар по константам скоростей переходов при постоянной мощности возбуждения. Это отклонение также тем больше, чем больше K_{ex} . При $K_{\text{ex}} = 1.5$ (кривая 1) зависимость $\ln[I/I_0]$ от t близка к линейной, тогда как при $K_{\text{ex}} = 3.0 \text{ s}^{-1}$ (кривая 3) наблюдается заметное ее отклонение от линейной (штриховая линия).

Результаты этого вычислительного эксперимента показывают следующее. При определении K_{ex} из кинетики затухания фосфоресценции донора, необходимо учитывать ее замедление, обусловленное вкладом в интенсивность пар N_4 . Отклонение кинетики от экспоненциального характера может быть обусловлено вкладом пар N_4 в интенсивность фосфоресценции, а не только статистическим разбросом пар по K_{ex} .

На рис. 3 приведены кривые затухания фосфоресценции донора для трех различных значений K_0^D для пар с $K_T^D = 1 \text{ s}^{-1}$, $K_T^A = 1 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{ex}} = 2 \text{ s}^{-1}$. Скорость затухания фосфоресценции уменьшается с ростом K_0^D (увеличение мощности возбуждения), хотя параметры K_T^D и K_{ex} при этом не изменяются. Это обусловлено ростом вклада в кинетику пар N_4 . При слабом возбуждении $K_0^D = 0.05 \text{ s}^{-1}$ вклад пар N_4 незначителен, затухание фосфоресценции донора происходит по экспоненте с характерным временем $\tau_1 = (K_T^D + K_{\text{ex}})^{-1}$. При $K_0^D = 0.5 \text{ s}^{-1}$ вклад обеих экспонент (13) в кинетику соизмерим, вследствие чего наблюдается отклонение от одноэкспоненциального ее характера. При очень сильном возбуждении $K_0^D > K_T^D$ ($K_0^D = 2.0 \text{ s}^{-1}$) затухание фосфоресценции становится экспоненциальным с характерным временем $\tau_2 = (K_T^D + K_T^A)^{-1}$.

5. Заключение

Главный результат настоящей работы заключается в демонстрации того факта, что модели донорно-акцепторных пар, образованных из примесных молекул в твердых матрицах, построенные с использованием размеченного графа состояний, позволяют получить новую информацию об особенностях кинетики затухания фосфоресценции донора. В них принимается в расчет участие в процессе донорно-акцепторных пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии. Учет вклада этих пар в динамику фотопроцесса может при определенном соотношении констант скоростей приводить к зависимости кинетики затухания фосфоресценции молекул донора от мощности возбуждения и замедлению процесса. Эти зависимости необходимо учитывать как при интерпретации результатов экспериментальных исследований, так и при прогнозировании динамики фотопроцессов в матрично-изолированных донорно-акцепторных парах.

Список литературы

- [1] Дж. Портер. Оптика и спектроскопия **83**, 534 (1997).
- [2] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л. (1977). 311 с.
- [3] Е.Ю. Сураева. Материалы XIX Всерос. конф. „Оптика и спектроскопия конденсированных сред“, 117 (2013).
- [4] Д.Т. Письменный. Конспект лекций по теории вероятностей, математической статистике и случайным процессам. Айрис-пресс, М. (2008). 288 с.
- [5] П.В. Буюков, М.А. Голубин, М.И. Дерябин, В.В. Падалка. Журнал аналитической химии **52**, 935 (1997).
- [6] М.В. Ерина. Изв. вузов. Физика **48**, 3 (2005).