

УДК 535.373.3

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ: ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ КРАСИТЕЛЕЙ**

А. Н. Пономарев, А. М. Салецкий, В. И. Южаков

*(кафедра общей физики для физического факультета)*

Изучены процессы переноса энергии электронного возбуждения в двухкомпонентных этанольных растворах красителей при различных температурах. Рассмотрена роль ассоциации молекул красителей и неоднородного уширения спектра в процессах миграции возбуждения.

Влияние температуры на универсальные взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, на спектрально-люминесцентные характеристики растворов красителей и на соотношение между временем жизни возбужденного состояния молекул красителей  $\tau$  и временем релаксации их ближайшего окружения  $\tau_p$  приводит к температурной зависимости миграции энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в полярных растворителях. Эти вопросы для спиртовых растворов родамина 6Ж нами исследованы в работе [1].

В настоящей работе изучено влияние температуры на эффективность переноса энергии возбуждения в смешанных полярных растворах различных красителей. При переносе энергии в таких системах возможна ее потеря, величина которых, как отмечено в [2], зависит от взаимного расположения спектров поглощения и излучения донорных и акцепторных молекул. Поэтому изменение спектрально-люминесцентных свойств молекул красителей при изменении температуры их растворов обуславливает не только увеличение или уменьшение скорости переноса энергии возбуждения, но и изменение вероятности безызлучательных потерь этой энергии при ее миграции.

Результаты данной работы могут оказаться полезными в разработке новых активных сред в лазерах на смесях красителей.

Исследование проведено на примере следующих систем: родамин 6Ж (Р6Ж)+родамин В (РВ) — система I и Р6Ж+нильский синий (НС) — система II. В качестве растворителя использовался этанол, который стеклуется при замерзании. Выбор для исследования этих красителей связан с соотношением их спектрально-люминесцентных свойств: для системы I  $\nu_d^{мл} < \nu_a^{мп}$  (где  $\nu_d^{мл}$  — частота максимума люминесценции донора,  $\nu_a^{мп}$  — частота максимума спектра поглощения акцептора), для системы II  $\nu_d^{мл} > \nu_a^{мп}$ . Для исследованных красителей максимумы спектров имеют следующие значения:  $\nu^{мл}_{Р6Ж} = 17700 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu^{мп}_{РВ} = 18280 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu^{мп}_{НС} = 15950 \text{ см}^{-1}$ .

Экспериментальная техника и методика изучения спектрально-люминесцентных характеристик смешанных растворов красителей при различных температурах описаны в [1].

Константа скорости переноса энергии возбуждения, которая характеризует его эффективность, может быть определена с помощью выражения [3]

$$K_{ДА} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — среднее время жизни возбужденного состояния донора в от-

существование тушителя,  $R$  — расстояние между молекулами донора и акцептора в растворе,  $R_0$  — критическое расстояние переноса, определяемое из соотношения

$$R_0 = \frac{9000 \ln 10 \kappa^2 B_0}{128 \pi^3 n^4 N} \int f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (2)$$

( $\nu$  — волновое число,  $\epsilon_A(\nu)$  — молярный десятичный коэффициент экстинкции молекул акцептора,  $f_D(\nu)$  — спектральное распределение люминесценции молекул донора, приведенное к единице в масштабе волновых чисел,  $N$  — число Авогадро,  $n$  — показатель преломления растворителя,  $\kappa^2$  — ориентационный фактор).

Так как изменение температуры влияет на динамическую вязкость и соответственно на значение ориентационного фактора, то нами учитывалась температурная зависимость  $\kappa^2$  по методике, описанной в [1].

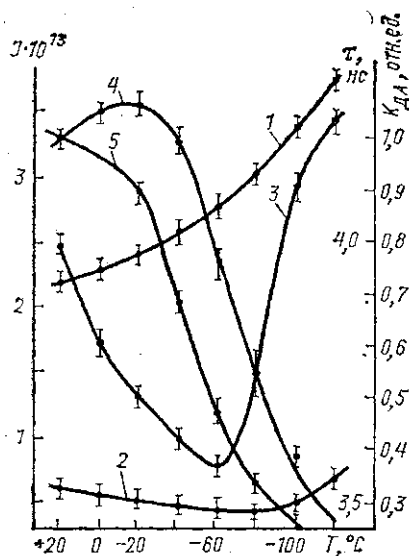


Рис. 1. Зависимости интеграла перекрытия  $J$  (1, 2), константы  $K_{ДА}$  скорости переноса (4, 5) для систем I (1, 4) и II (2, 5) от температуры; 3 — температурная зависимость времени жизни возбужденного состояния молекул родамина 6Ж  $\tau_0$

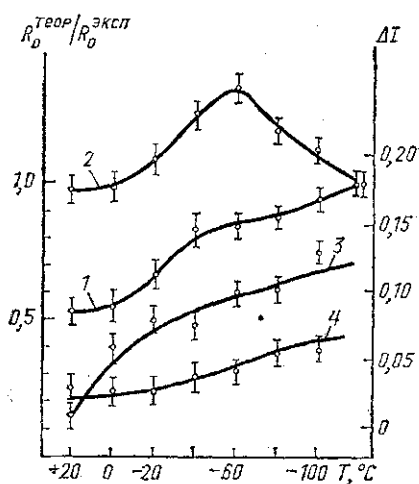


Рис. 2. Температурные зависимости  $R_0^{\text{теор}}/R_0^{\text{эксп}}$  (1, 2) и разности  $\Delta I$  (3, 4) ( $C_D = 10^{-5}$  моль/л,  $C_A = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) для систем I (1, 3) и II (2, 4)

На рис. 1 приведена зависимость интеграла перекрытия  $J = \int f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) d\nu/\nu^4$  для исследованных систем в зависимости от температуры (кривые 1, 2). Как видно из рисунка, температурные зависимости интеграла перекрытия различны: для системы I наблюдается монотонный значительный рост интеграла перекрытия с уменьшением температуры растворов, для системы II характер этой зависимости более сложный — наблюдается ее минимум при  $T \approx -80^\circ \div -60^\circ \text{C}$ .

Температура раствора оказывает влияние и на среднее время жизни возбужденного состояния донора  $\tau_0$  (кривая 3). Учет всех факторов приводит к тому, что для обеих систем зависимости  $K_{ДА}$  от температуры качественно одинаковые (кривые 4, 5). Как видно из рис. 1, для

обеих систем понижение температуры раствора от комнатной до температуры замерзания этанола ( $-115^{\circ}\text{C}$ ) приводит к уменьшению константы почти на порядок и, таким образом, уменьшает эффективность переноса энергии возбуждения между донорными и акцепторными молекулами.

Рассмотрим процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора. Концентрация молекул родамина 6Ж (донора) в обеих системах оставалась постоянной ( $10^{-5}$  моль/л). При такой концентрации Р6Ж перенос энергии возбуждения между его молекулами не происходит [4]. Для того чтобы исключить влияние ассоциатов на исследуемые процессы, концентрации акцепторных молекул изменялись в пределах  $10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л (в этом случае в спиртовых растворах при комнатной температуре не происходит образования ассоциированных молекул красителей [5]).

По тушению люминесценции донора был определен критический радиус переноса энергии возбуждения  $R_0^{\text{эксп}}$  для исследованных систем. На рис. 2 представлены отношения  $R_0^{\text{теор}}/R_0^{\text{эксп}}$  для обеих систем в зависимости от температуры (величина  $R_0^{\text{теор}}$  вычислялась по формуле (2):  $R_0^{\text{теор}} \approx 52 \text{ \AA}$  для системы I и  $\sim 42 \text{ \AA}$  для системы II). Кривые 1 и 2 построены с учетом влияния диффузии молекул красителей по формулам [6]. Видно, что величина  $R_0^{\text{теор}}/R_0^{\text{эксп}}$  почти монотонно растет для системы I, а для системы II имеет максимум.

В случае отсутствия переноса энергии возбуждения между молекулами донора относительный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции акцептора  $B_A/B_A^0$ , характеризующий эффективность переноса энергии между разнородными молекулами растворенных веществ, определяется соотношением [7]

$$\frac{B_A}{B_A^0} = 1 - \frac{B_D}{B_D^0}. \quad (3)$$

В работе нами были изучены температурные зависимости разности  $\Delta I$  квантовых выходов люминесценции донорного красителя для обеих систем, определенных по тушению флуоресценции донора (Р6Ж) и по сенсibilизированной флуоресценции акцепторного красителя. Если бы все акты передачи энергии возбуждения от донора к акцептору происходили без потерь квантов света, то эта разность была бы равна нулю. Однако как для эквимолярных систем, так и для систем с различным соотношением концентраций  $C_D$  и  $C_A$  при понижении температуры растворов разность  $\Delta I$  растет. На рис. 2 представлены зависимости от температуры для систем I (кривая 3) и II (кривая 4) при  $C_D = 10^{-5}$  моль/л и  $C_A = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Относительные выходы флуоресценции донорного красителя определялись с помощью соотношений [8]. Как видно из рис. 2, для обеих систем не выполняется соотношение (3), что указывает на безызлучательную дезактивацию электронного возбуждения в актах передачи энергии, причем величина этих потерь зависит от температуры раствора и от соотношения спектрально-люминесцентных характеристик доноров и акцепторов. Объяснить эти потери можно тем, что хотя при  $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л в спиртовых растворах исследованных красителей при комнатной температуре молекулярных ассоциатов не образуется, при охлаждении таких растворов в них возникают нелюминесцирующие ассоциаты красителя [9], причем у РВ этот процесс происходит более эффективно, чем у НС. Кроме того, как показали наши расчеты, для системы I при понижении температуры растворов увеличивается интеграл перекрытия между спектром флуоресценции Р6Ж и

спектром поглощения ассоциатов РВ (при  $T = -100^\circ\text{C}$  он становится больше в 1,2 раза по сравнению с  $T = 0$ ). Как видно из рис. 2, безызлучательные потери при переносе энергии в случае системы I более значительны.

Определенные выводы о переносе энергии в двухкомпонентных растворах можно сделать из результатов исследования квантовых выходов люминесценции доноров в зависимости от частоты возбуждающего света для различных температур. При достаточно высоких температурах, когда  $\tau_p \ll \tau$  (жидкие растворы), ориентационная релаксация происходит очень быстро по сравнению с переходом возбужденной молекулы в основное состояние. Поэтому частота возбуждающего света не влияет на спектральные характеристики растворов, а следовательно, и на перенос энергии электронного возбуждения (рис. 3, кривая 1). В случае замороженных растворов, когда  $\tau_p \gg \tau$ , т. е. переориентация молекул растворителя вокруг возбужденной молекулы происходит очень медленно, и молекулы красителей испытывают неоднородное спектральное уширение [10], процессы тушения люминесценции (а следовательно, и передачи энергии возбуждения) сильно зависят от  $\lambda_{\text{возб}}$  (кривые 4 и 5). Причем для исследованных систем наблюдается различный ход зависимостей  $B_d(T)/B_d(+20^\circ\text{C})$  от  $\lambda_{\text{возб}}$ . При таких температурах, когда реализуется промежуточный случай  $\tau_p \approx \tau$  (время излучательной дезактивации возбуждения молекулы сравнимо с временем ориентационной релаксации молекул растворителя), экспериментальные кривые показывают, что существует частотная зависимость процессов переноса электронного

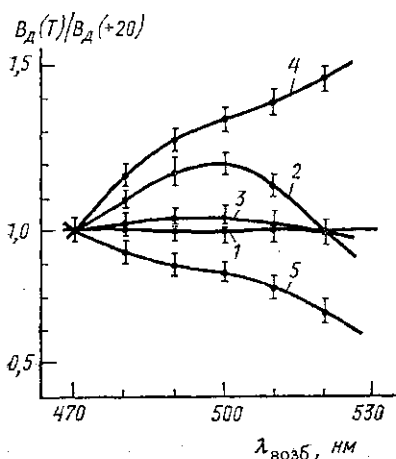


Рис. 3. Зависимости  $B_d(T)/B_d(+20^\circ\text{C})$  ( $C_D = 10^{-5}$  моль/л,  $C_A = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) от длины волны возбуждения при температурах 0 (1),  $-60$  (2, 3) и  $-100^\circ\text{C}$  (4, 5) для систем I (2, 4) и II (3, 5)

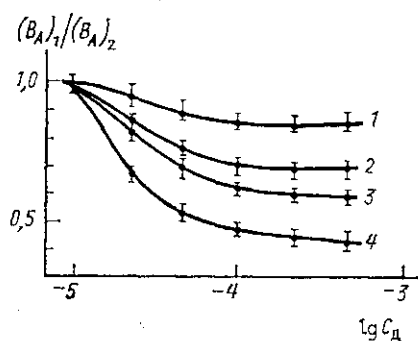


Рис. 4. Зависимости отношения  $(B_A)_1/(B_A)_2$  от концентрации донора при температурах  $-100$  (1, 3) и  $-60^\circ\text{C}$  (2, 4) для систем I (3, 4) и II (1, 2)

возбуждения. Как видно из рис. 3 (кривые 2, 3), характер зависимости  $B_d(T)/B_d(+20^\circ\text{C})$  от  $\lambda_{\text{возб}}$  немонотонный.

При постоянной концентрации акцепторов ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) увеличение концентрации донорных молекул от  $10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции акцептора  $B_A$  системы I, так как происходит увеличение вероятности миграции энергии между молекулами РБЖ. Для системы II получена более сложная

зависимость. Сначала наблюдается рост, а затем, начиная от  $C \approx 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, — уменьшение квантового выхода люминесценции акцепторных молекул. Такой ход  $B_A$  имеет место для всего интервала исследованных температур. Это объясняется тем, что увеличение концентрации донорных молекул приводит к миграции энергии возбуждения между ними. При этом в случае низких температур в спиртовых растворах уже при концентрациях  $5 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л происходит образование ассоциированных молекул Р6Ж [9], которые являются центрами тушения люминесценции при передаче на них возбуждения с мономерных молекул красителя. Кроме того, как показано в [11], имеется возможность тушения люминесценции сложных молекул при переносе энергии возбуждения в условиях неоднородного уширения уровней, которое имеет место в охлажденных растворах красителей [7]. Эти явления обуславливают уменьшение числа пар молекул донора и акцептора, участвующих в актах передачи энергии возбуждения, и уменьшение эффективности ее переноса на акцепторные молекулы, что и приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции акцептора.

Нами обнаружена зависимость выхода флуоресценции акцепторных красителей от частоты возбуждения донора для различных температур. При увеличении концентрации донорных молекул с уменьшением частоты возбуждения  $\nu$  для исследованных систем происходит рост эффективности переноса энергии электронного возбуждения на акцепторные молекулы для одних и тех же температур. На рис. 4 представлены зависимости отношения  $(B_A)_1/(B_A)_2$  от концентрации донора при  $T = -60^\circ \text{C}$  (кривые 2, 4) и  $-100^\circ \text{C}$  (кривые 1, 3), где  $(B_A)_1$  — относительный квантовый выход сенсibilизированной люминесценции акцептора при частоте возбуждения, соответствующей высокочастотной границе спектра поглощения донора Р6Ж  $\nu = 20830 \text{ см}^{-1}$ ,  $(B_A)_2$  — то же при возбуждении частотой, соответствующей максимуму спектра поглощения Р6Ж  $\nu = 19050 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 4, увеличение концентрации донора вызывает падение отношения  $(B_A)_1/(B_A)_2$ . При температуре  $T = -60^\circ \text{C}$  это уменьшение наиболее значительно. При концентрации донора  $C_{\text{Р6Ж}} > 10^{-4}$  моль/л не происходит дальнейшего уменьшения отношения  $(B_A)_1/(B_A)_2$ . Это означает, что эффективность переноса энергии электронного возбуждения в цепочке донор—акцептор больше не зависит от частоты. Такая ситуация может быть связана с тем, что вероятность безызлучательной деградации энергии возбуждения, которая имеет место в многокомпонентных спектрально-неоднородных средах [7], при увеличении концентрации донорного красителя уменьшается. Эти данные (см. рис. 4) указывают также на возможность частотной зависимости безызлучательных потерь при переносе энергии с донора на акцептор.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают возрастание роли неоднородного уширения спектров молекул красителей в процессах переноса энергии электронного возбуждения при понижении температуры растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Журавлев С. В., Пономарев А. Н., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Опт. и спектр. 1986. 60, № 5. С. 964—969.
- [2] Салецкий А. М., Левшин Л. В., Южаков В. И. // Журн. прикл. спектр. 1980. 33, № 1. С. 100—106.
- [3] Förster Th. // Ann. Phys. 1948. 2. P. 55—75.
- [4] Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И. // Журн. прикл. спектр. 1980. 32, № 1. С. 41—48.
- [5] Левшин Л. В., Бехли Е. Ю., Славнова Т. Д., Южаков В. И. // Опт. и спектр. 1974. 34, № 3. С. 503—508.
- [6] Gösele U., Hauser M., Klein U. K. A., Frey R. // Chem. Phys. Lett. 1975. 34, N 3. P. 519—522.
- [7] Левшин Л. В., Салец-

кий А. М., Южаков В. И. // Опт. и спектр. 1983. 54, № 5. С. 807—813. [8] Зенькевич Э. И., Лосев А. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. 39, № 9. С. 1845—1850. [9] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. // Вести. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1973. 14, № 4. С. 441—445. [10] Рубинов А. Н., Томин В. И. // Журн. прикл. спектр. 1981. 36, № 2. С. 237—251. [11] Гулис И. М., Комяк А. И. // Там же. 1980. 32, № 5. С. 897—902.

Поступила в редакцию 08.10.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

УДК 621.039.51:535.373.2:577.337

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

А. А. Демидов

(кафедра квантовой радиофизики)

Методом Монте-Карло исследована миграция энергии в сложном органическом комплексе типа фикобилисома. Обнаружена временная зависимость скорости переноса энергии с фикоэритрина на фикоцианин.

В настоящее время идут интенсивные теоретические и экспериментальные исследования процессов миграции энергии в сложных органических комплексах (СОК) типа светособирающей антенны (ССА) фотосинтезирующих организмов. Для анализа процессов миграции энергии существенную роль играют динамические параметры, характеризующие скорость переноса энергии между молекулами СОК. В теоретических работах [1, 2] показано, что скорость переноса энергии является функцией времени. В частности, из [1] следует, что для скорости переноса энергии с донора на акцептор  $K = a + b/\sqrt{t}$ , где  $a, b$  — размерные параметры СОК, а  $t$  — время.

Экспериментальная проверка временной зависимости динамических параметров СОК была выполнена недавно в работе [3], где для константы синглет-синглетной аннигиляции ССА хлоропластов была получена приведенная выше корневая зависимость. Эта работа пока единственная, что связано, по-видимому, со сложностью эксперимента и математической обработки результатов, включающей дифференцирование кинетик флуоресценции молекул ССА. Последнее приводит к довольно значительным разбросам (погрешностям) получаемых результатов, так как исходные кинетики флуоресценции, как правило, обладают недостаточно большим отношением сигнал/шум.

Другой путь проверки теоретически предсказанной временной зависимости динамических параметров миграции энергии — прямое математическое моделирование миграции, численный эксперимент. В этой области число работ также незначительно, что связано, по-видимому, с ограниченными ресурсами ЭВМ (объем памяти, быстрдействие, лимит машинного времени). Кроме того, для вычисления временной зависимости параметров миграции энергии используется та же идеология [4]\*, что и в реальном физическом эксперименте, — определение кинетики флуоресценции и последующее вычисление производной от этой кинетики. Эта процедура приводит к значительным погрешностям вычислений, так как из-за ограниченных ресурсов ЭВМ сложно получить достаточно гладкие кривые кинетики флуоресценции.

\* Исключение составляет работа [7], в которой используется близкий к данной работе метод моделирования.