

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ЧАСТИЦ НА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

I. ВЯЗКИЕ РАСТВОРЫ

Е. Н. Бодунов

Рассмотрено влияние заряда частиц на передачу энергии по диполь-дипольному и обменному механизму в вязких растворах. Энергия взаимодействия зарядов бралась в виде экранированного кулоновского взаимодействия. Вычисления на ЭВМ показали, что учет отталкивания частиц приводит к незначительному увеличению квантового выхода люминесценции донора (на 10—20%).

Во многих случаях перенос энергии осуществляется между заряженными центрами в растворах. В работах [1, 2] такими центрами были ионы редких земель (РЗ). При добавлении в раствор анионов обнаружено сильное возрастание эффективности безызлучательного переноса энергии между ионами РЗ. Указанное увеличение объяснялось уменьшением кулоновского отталкивания вследствие нейтрализации заряда иона РЗ анионами.

Данная работа посвящена теоретическому рассмотрению влияния заряда частиц на перенос энергии в вязких растворах, в которых перемещением частиц за время жизни возбужденного состояния донора энергии можно пренебречь. Будем считать, что

- 1) концентрация D (доноров) настолько мала, что можно не учитывать миграцию энергии по D ;
- 2) соединения, в которые входят D и A (акцептор), полностью диссоциируют в растворе;
- 3) комплексов не образуется;
- 4) D и A имеют заряды одного знака (случай зарядов противоположных знаков будет рассмотрен в дальнейшем).

Пусть в вязком растворе имеется один возбужденный D и один A . Согласно [3], вероятность p_1 того, что в момент времени t донор еще возбужден, определяется уравнением

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = p(r) p_1(r, t), \quad (1)$$

где $p(r)$ — вероятность дистанционного переноса энергии в единицу времени от D к A , если они расположены на расстоянии r друг от друга. Для учета мономолекулярной дезактивации D следует писать закон распада возбужденного состояния донора в виде $p_1 \exp(-t/\tau_0)$, где τ_0 — время жизни этого состояния в отсутствие тушителя. Вероятность выжить среди N акцепторов, расположенных на расстояниях r_i ($i = 1, 2, \dots, N$) от донора, равна произведению вероятностей (1) для N отдельных пар:

$$p_N(r_1 \dots r_N, t) = \prod_{i=1}^N p_1(r_i, t). \quad (2)$$

Так как D и A заряжены, то их отталкивание приведет к тому, что концентрация акцепторов $c(r)$ будет зависеть от расстояния до D . Поэтому для ансамбля систем, каждая из которых содержит при $t=0$ один D и N акцепторов, закон распада получается усреднением (2) с функцией $c(r)$

$$\bar{p}(t) = \left(\frac{1}{V} \int \rho_1(r, t) c(r) dr \right)^N, \quad (3)$$

где V — объем. В пределе $V \rightarrow \infty$ (при условии $\int_V c(r) dr = N$ и $N/V = c_A$) это дает

$$\bar{p}(t) = \exp \left\{ - \int_0^{\infty} (1 - \rho_1(r, t)) c(r) 4\pi r^2 dr \right\}. \quad (4)$$

Полный закон распада будет

$$\rho(t) = \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_0} - H(t) \right\}, \quad (5)$$

$$H(t) = 4\pi \int_0^{\infty} (1 - \rho_1(r, t)) c(r) r^2 dr. \quad (6)$$

Интересующий нас квантовый выход донора записывается в виде

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \int_0^{\infty} \exp \{ -u - H(u) \} du, \quad (7)$$

где для удобства введен безразмерный параметр $u = t/\tau_0$. При наличии электростатической энергии взаимодействия V между D и A концентрация акцепторов $c(r)$ находится из уравнения [4]

$$\sigma \Delta c + \frac{\sigma}{kT} \operatorname{div} (c \operatorname{grad} V) = 0, \quad (8)$$

где σ — сумма коэффициентов диффузии D и A . Решение этого уравнения дает

$$c(r) = c_A \exp \{ -V/kT \}, \quad (9)$$

где c_A — концентрация A вдали от D . Таким образом, распределение A подчиняется закону Больцмана. В замороженных растворах $c(r)$ отвечает температуре замерзания раствора. Согласно [4], V в ионном растворе определяется экранированным кулоновским взаимодействием

$$\left. \begin{aligned} V &= \frac{z_D z_A e^2}{\epsilon r} \exp(-\gamma r), \\ \gamma^2 &= \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_k c_k z_k^2, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная раствора, $z_D e$ и $z_A e$ — заряд D и A соответственно, c_k — концентрация ионов сорта k , имеющих заряд $z_k e$. В дальнейшем будем считать, что $z_D = z_A$ и соединение, в которое входит A , диссоциирует только на две части с одинаковыми по величине, но противоположными по знаку зарядами. Отклонение от этих предположений приводит, как показывает расчет, лишь к незначительному изменению квантового выхода (менее 10%). Будем также считать, что других ионов, кроме указанных выше, нет. Эти условия позволяют константу экранирования γ записать в виде

$$\gamma^2 = 8\pi c_A a; \quad a = \frac{z_D^2 e^2}{\epsilon kT}. \quad (11)$$

Решение уравнения (1) дает

$$\rho_1(r, t) = \exp\{-p(r)t\}. \quad (12)$$

Для диполь-дипольного взаимодействия [5]

$$p(r) = \frac{\alpha}{\tau_0 r^6}, \quad (13)$$

а для обменного

$$p(r) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left\{\beta - \frac{2r}{L}\right\}, \quad (14)$$

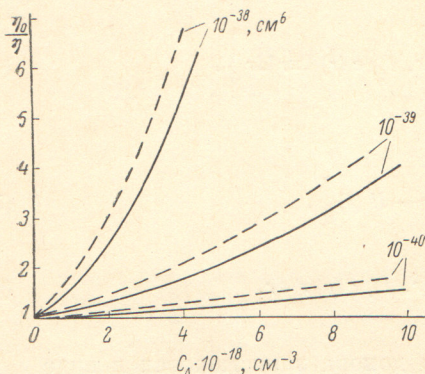


Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции донора от концентрации акцептора для диполь-дипольного механизма переноса энергии.

Сплошные кривые: $a=10^{-6}$ см; штриховые кривые: $a=0$. Числа у кривых — значения параметра α .

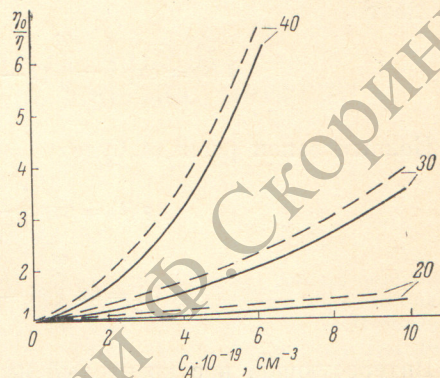


Рис. 2. Зависимость выхода люминесценции донора от концентрации акцептора для обменного механизма переноса энергии.

Сплошные кривые: $a=1.6 \cdot 10^{-6}$ см; штриховые кривые: $a=0$. $L=1$ Å, числа у кривых — значения параметра β .

где α , β , L — параметры теории, значения которых можно вычислить, зная оптические характеристики молекул, размеры орбит электронов и показатель преломления среды. Таким образом,

$$H(u) = 4\pi c_A \int_0^{\infty} (1 - e^{-u\tau_0 p(r)}) e^{-V/kT} r^2 dr. \quad (15)$$

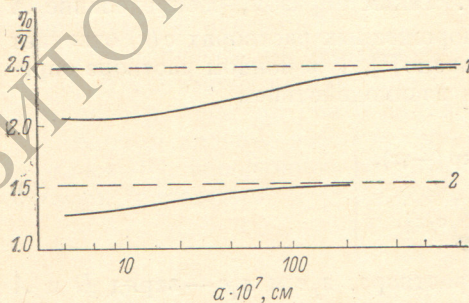


Рис. 3. Зависимость выхода люминесценции донора от параметра a .

Штриховые кривые: $a=0$. Верхние кривые — диполь-дипольный механизм передачи, нижние — обменный. 1 — $\alpha=10^{-39} \text{ см}^3$, $C_A=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 — $\beta=20$, $C_A=10^{20} \text{ см}^{-3}$.

взаимодействия учет заряда приводит к незначительному увеличению выхода люминесценции донора (на 10—20%). При увеличении a в результате возрастания константы экранирования γ этот эффект исчезает (рис. 3).

Экспериментов по изучению влияния заряда на перенос энергии в вязких растворах нет. Вследствие малой величины рассмотренного выше эффекта можно ожидать, что экспериментальное его обнаружение является трудной задачей.

Атвoр благодарен В. Л. Ермолаеву за внимание к работе и ценные советы.

Литература

- [1] Б. М. Антипенко, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 28, 931, 1970.
- [2] Б. М. Антипенко, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 29, 90, 1970.
- [3] М. М. Агрест, С. Ф. Клиин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., 27, 947, 1969.
- [4] P. Debye. Trans. Electrochem. Soc., 82, 265, 1943.
- [5] D. L. Dexter. J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [6] M. Inokuti, F. Hirayama. J. Chem. Phys., 43, 1978, 1965.

Поступило в Редакцию 2 ноября 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны