

О КИНЕТИКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЖЕСТКИХ РАСТВОРОВ ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

1. ПЕРЕНОС ЗА СЧЕТ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

М. М. Рикенглас и И. М. Розман

Получен закон распада возбужденного состояния донора для случайного распределения молекул по ориентациям и при учете «запрещенного объема» (сферы радиуса R). Выполнены расчеты на ЭВМ: закон распада донора, квантовый выход и длительность люминесценции донора в зависимости от приведенной концентрации акцептора и частного R/R_0 (R_0 — характерное расстояние диполь-дипольного переноса). Предложены приближенные формулы для описания этих зависимостей, а также кинетики люминесценции акцептора.

1. Кинетика люминесценции жестких растворов при наличии переноса энергии за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул донора и акцептора была рассмотрена Галаниным [1] и Максимовым и Розманом [2]. В обеих работах учитывалось распределение молекул по взаимным ориентациям, но не был учтен так называемый «запрещенный объем», т. е. невозможность нахождения молекул донора и акцептора в одном и том же месте [3]. С другой стороны, Свешников и Широков [4] и Самсон [5] получили закон распада возбужденного состояния донора энергии с учетом «запрещенного объема», но без учета «ориентации молекул». В данной работе учитываются оба фактора. Получен закон распада донора и вычислены квантовые выходы люминесценции и средние длительности свечения донора в зависимости от концентрации акцептора.

2. Пусть скорость переноса энергии от возбужденной молекулы донора D^* к молекуле акцептора A (вероятность перехода системы из состояния D^*A в состояние DA^* за единицу времени) есть p (r, d, a), где r — радиус-вектор, соединяющий D^* и A , d и a — единичные векторы, связанные с ориентацией D^* и A . Если ориентация A относительно D^* не зависит от межмолекулярного расстояния и характеризуется функцией распределения (нормированной) $w(\Omega)$, а пространственное распределение молекул полностью случайное, то закон распада возбужденного состояния донора имеет вид [2]

$$\rho(t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0} - H(t)\right\}, \quad (1)$$

$$H(t) = c_A \iint \{1 - \exp[-tp(r, d, a)]\} w(\Omega) d\Omega dv, \quad (2)$$

где c_A — концентрация молекул A , τ_0 — длительность жизни D^* в отсутствие A .

Для учета «запрещенного объема» интегрирование производится по всему объему раствора, за исключением сферы радиуса R , равного сумме «радиусов» D и A , с центром в D^* .

В случае переноса за счет диполь-дипольного взаимодействия, который рассматривается ниже в этой статье, скорость p имеет вид [6, 3]

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{d}, \mathbf{a}) = \frac{3}{2} \frac{R_0^6 \chi^2}{\tau_0 r^6}, \quad (3)$$

$$R_0^6 = 5.85 \cdot 10^{-25} \frac{\eta_0}{n^4} \int f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}, \quad (4)$$

$$\chi = \left| (\mathbf{d}\mathbf{a}) - \frac{3}{r^2} (\mathbf{d}\mathbf{r})(\mathbf{a}\mathbf{r}) \right|. \quad (5)$$

Здесь \mathbf{d} и \mathbf{a} — направления дипольных моментов переходов в D и A , η_0 — квантовый выход люминесценции донора (в отсутствие акцептора), f_D — нормированный квантовый спектр флуоресценции донора (фотонов · см), ϵ_A — коэффициент экстинкции акцептора (л · моль⁻¹ · см⁻¹), n — показатель преломления среды.

Для дальнейших вычислений перейдем в (2) к сферической системе координат с центром в D^* и полярной осью, направленной по \mathbf{d} . Подставляя (3) и интегрируя по r от R до ∞ , получаем

$$H(u) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}\gamma} \left[\pi^{1/2} \Phi(z) + e^{-z^2} - 1 \right], \quad (6)$$

где приняты обозначения

$$u = \frac{t}{\tau_0}, \quad \gamma = R_0^6 R^{-6}, \quad z^2 = \frac{3}{2} \gamma u \chi^2, \quad q = \frac{2}{3} \pi^{3/2} R_0^3 \epsilon_A, \quad \Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$$

и черта над последним множителем означает усреднение по всем углам, т. е.

$$\overline{\psi(z)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int d\Omega w(\Omega) \psi(z). \quad (7)$$

Поскольку речь идет о неупорядоченных растворах, ограничимся случаем изотропного распределения по ориентациям, что можно записать в виде

$$w(\Omega) d\Omega = \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha,$$

где α — угол между векторами \mathbf{a} и \mathbf{d} — $3 \cos \vartheta (\mathbf{r}/r)$. Величину χ можно также выразить через этот угол

$$\chi = (1 + 3 \cos^2 \vartheta)^{1/2} |\cos \alpha|.$$

Тогда из (6) после несложных преобразований получаем

$$H(u) = \frac{2q}{\sqrt{\pi}\gamma} \int_0^1 \left\{ \frac{1}{2} \pi^{1/2} \left(\zeta + \frac{1}{2\zeta} \right) \Phi(\zeta) + \frac{1}{2} e^{-\zeta^2} - 1 \right\} d\zeta, \quad (8)$$

где

$$\zeta^2 = \frac{3}{2} \gamma u (1 + 3x^2).$$

При $\zeta < 1$ интеграл вычисляется разложением в степенной ряд

$$H(u) \approx \frac{2q}{\sqrt{\pi}\gamma} \{ \gamma u - 0.360 \gamma^2 u^2 + 0.213 \gamma^3 u^3 - 0.135 \gamma^4 u^4 \}. \quad (9)$$

В другом предельном случае ($\gamma u > 1$) используем асимптотическое представление $\Phi(\zeta)$ и получаем

$$H(u) \approx 2qsu^{1/2} \left\{ 1 - \frac{0.668}{\sqrt{\gamma u}} + \frac{0.184}{\gamma u} \right\}, \quad (10)$$

где

$$s = (\bar{\gamma}) (\bar{\gamma}^2)^{-1/2} = 0.845.$$

Сопоставление с результатами численного интегрирования показывает (рис. 1), что (9) годится при $\gamma u \leq 0.7$, а (10) — при $\gamma u \geq 0.7$. Для граничного значения ошибка составляет около 2%. Далее, из (9) видно, что на начальном участке ($\gamma u \leq 0.1$) люминесценция донора затухает по экспоненциальному закону, как это ранее указывалось в [5]. С другой стороны, предельная ($\gamma = \infty$) форма закона распада [1]

$$\rho_{\infty} = \exp[-u - 2qs\sqrt{u}] \quad (11)$$

получается практически только при $\gamma u \geq 10^3$, т. е. либо на очень поздних стадиях, либо на более ранних, но при больших значениях γ . Кривые $H(u)$, полученные численным интегрированием (8), приведены на рис. 2.

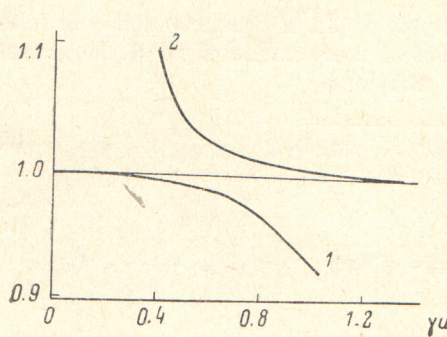


Рис. 1. Частное значений $H(u)$ по приближенным формулам (9) или (10) и точных значений (кривые 1 и 2, соответственно).

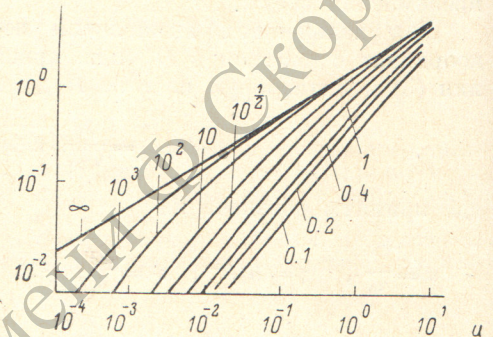


Рис. 2. Значения функции $H(u)$ в зависимости от γ (числа у кривых).

3. Квантовый выход люминесценции донора

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \int_0^{\infty} \exp[-u - H(u)] du \quad (12)$$

и средняя длительность свечения

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\int_0^{\infty} u \exp[-u - H(u)] du}{\int_0^{\infty} \exp[-u - H(u)] du} \quad (13)$$

были вычислены на ЭВМ и приведены в табл. 1. Для $\gamma u \leq 0.1$ имеет место простое соотношение

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0} \approx \left(1 + 2q \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}\right)^{-1}. \quad (14)$$

С ростом силы диполь-дипольного взаимодействия, выражаемой параметром $\gamma = \tau_0 p(R)$, тушащее действие акцептора на люминесценцию донора возрастает (для равных значений приведенной концентрации q) и при $\gamma \geq 10^3$ достигает величины, соответствующей известным формулам

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \sqrt{\pi} q_1 \exp(q_1^2) \operatorname{erfc} q_1, \quad (15)$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{3}{2} + q_1^2 - \frac{\eta_0}{2\eta}, \quad (16)$$

Таблица 1

Квантовый выход и средняя длительность люминесценции донора в зависимости от приведенной концентрации q и силы диполь-дипольного взаимодействия γ (численные значения η/η_0 и τ/τ_0 умножены на 1000)

q	$\gamma = 0.1$		$\gamma = 0.2$		$\gamma = 0.4$		$\gamma = 1.0$		$\gamma = 10^{0.5}$		$\gamma = 10$		$\gamma = 10^2$		$\gamma = 10^3$		$\gamma = \infty$	
	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0	η/η_0	τ/τ_0
0.02	993	994	991	992	988	990	985	988	980	986	977	986	973	985	971	985	970	985
0.04	987	988	982	984	977	980	970	976	961	973	954	971	946	971	944	970	943	970
0.06	980	981	974	976	966	971	955	965	942	960	932	958	921	956	917	956	915	956
0.08	974	975	965	968	955	961	941	953	924	947	911	944	896	942	891	942	889	942
0.10	968	969	957	961	944	952	927	942	906	934	890	930	873	928	867	928	863	928
0.15	952	955	936	942	918	929	893	915	864	903	842	896	817	895	808	894	804	894
0.2	937	940	917	924	894	907	862	889	825	874	797	866	766	862	755	862	750	862
0.3	908	913	880	890	846	866	804	840	754	818	717	807	676	802	662	801	655	801
0.4	881	887	846	857	806	828	752	794	692	767	648	753	600	746	583	745	575	745
0.5	856	862	814	827	768	792	706	753	638	720	588	704	535	694	516	693	508	693
0.6	831	838	784	799	733	759	665	714	590	677	536	658	479	647	459	646	450	646
0.7	808	816	756	772	700	728	627	678	548	637	491	616	431	604	411	602	401	602
0.8	787	795	731	747	671	699	593	648	510	600	451	577	390	564	369	562	358	562
0.9	766	775	706	723	643	672	562	615	477	566	416	542	354	527	332	525	322	525
1.0	746	755	683	700	617	647	534	587	447	535	385	509	322	493	300	491	290	491
1.2	710	719	642	659	572	601	484	537	395	480	333	451	270	433	248	431	239	431
1.4	677	686	605	622	532	560	442	492	353	433	291	401	230	382	208	379	198	374
1.6	647	656	571	588	497	524	407	453	318	392	257	359	197	338	177	335	167	332
2.0	593	603	514	530	438	463	349	390	263	326	206	292	150	269	131	266	122	266
2.4	548	557	468	482	392	414	305	340	223	276	169	241	118	217	101	214	92	211
2.8	509	517	428	442	354	374	270	301	193	238	143	203	95	178	79	175	72	174
4.0	419	426	342	352	273	288	200	220	136	163	95	131	57	107	45	103	39	103
5	365	371	292	300	230	240	164	179	108	128	73	98	41	76	31	72	26	71
6	323	328	255	262	198	206	139	150	89	104	59	77	31	56	22	52	18	51
8	263	267	203	208	155	160	106	113	66	75	42	53	21	35	14	31	11	30
10	222	224	169	172	127	131	86	91	53	58	33	39	15	24	9	21	7	20

где

$$q_1 = sq [1, 2] \cdot 1$$

Для сопоставления теоретических и экспериментальных результатов весьма полезны данные о форме кривых тухления. В качестве параметров мы выбрали приведенную концентрацию q , соответствующую значениям $\eta/\eta_0 = 0.9, 0.5$ и 0.2 и таким же значениям τ/τ_0 , а также начальные наклоны кривых

$$\Delta_{0\eta} = -\frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{dq} \Big|_{q=0} \quad \text{и}$$

$$\Delta_{0\tau} = -\frac{1}{\tau_0} \frac{d\tau}{dq} \Big|_{q=0} \quad (17)$$

Численные значения даны в табл. 2. Видно, что наиболее чувствительным к γ является $q_{0.2}$.

В случае, когда R_0 и R известны, сравнение теории и эксперимента может быть выполнено по табл. 1, если γ близко к какому-либо из приведенных значений, либо по табл. 2, используя удобную графическую интерполяцию зависимости параметров «формы» от $\gamma^{1/2}$. Если известно только

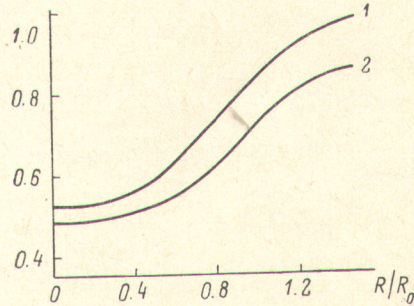


Рис. 3. Параметры формы кривой η/η_0 в зависимости от R/R_0 .
1 — $q_{0.5} \Delta_0$, 2 — $(1/40) q_{0.2} / q_{0.9}$.

¹ В работе Ферстера [7] по ориентациям усредняется величина p (r, d, a) и (3) заменено формулой $\tau_{0p}(r) = R_0^3 r^{-6}$. Поэтому формулы для η и τ имеют вид (15) и (16), но с $q_1 = q$.

² Чувствительность к γ возрастает с дальнейшим усилением тухления. Однако одновременно уменьшается, вообще говоря, точность экспериментальных результатов.

Т а б л и ц а 2
Приведенные концентрации тушения на 10, 50 и 80% и начальные наклоны кривых тушения

γ	η/η_0				τ/τ_0			
	$q_{0.9}$	$q_{0.5}$	$q_{0.2}$	Δ_0	$q_{0.9}$	$q_{0.5}$	$q_{0.2}$	Δ_0
0.1	0.330	2.90	~11.2	0.34	0.349	2.99	~11.2	0.32
0.2	0.245	2.12	8.15	0.45	0.270	2.24	8.15	0.41
0.4	0.188	1.58	5.93	0.58	0.217	1.75	6.21	0.50
1.0	0.139	1.13	4.00	0.78	0.178	1.36	4.36	0.60
$10^{0.5}$	0.107	0.83	2.70	1.01	0.155	1.12	3.33	0.68
10^1	0.090	0.68	2.06	1.19	0.147	1.02	2.84	0.72
10^2	0.077	0.56	1.58	1.39	0.143	0.98	2.56	0.74
10^3	0.073	0.53	1.46	1.47	0.142	0.97	2.53	0.75
∞	0.071	0.51	1.39	1.50	0.142	0.97	2.50	0.75

R_0 , то значение R может быть выбрано из условия наилучшего согласия параметров «формы» с табл. 2. Наконец, если R_0 неизвестно, то γ можно оценить, составив из результатов измерений какую-либо комбинацию параметров табл. 2, независимую от γ , и сравнивая полученное значение с теорией. Так, в качестве примера на рис. 3 приведены теоретические значения

$$\frac{q_{0.2}}{q_{0.9}} = \frac{c_{0.2}}{c_{0.9}}$$

и

$$q_{0.5}\Delta_{0\eta} = -\frac{c_{0.5}}{\eta_0} \frac{d\eta}{dc_A} \Big|_{c_A=0}$$

(все для кривой η/η_0).

Для оценки теоретического значения η/η_0 может быть использована формула

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - \exp[-b(1+h)]}{1+h} + \exp\left(0.84 \frac{h}{b}\right) \times \left\{ \exp(-b - 2q_1 b^{1/2}) - \pi^{1/2} q_1 \exp(q_1^2) \operatorname{erfc}(q_1 + b^{1/2}) \right\}, \quad (18)$$

где $h = 2q \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}$, $b = \frac{0.70}{\gamma}$.

Она получается при замене в (12) $H(u)$ его приближенными выражениями

$$H(u) = \begin{cases} hu & \text{для } u \leq b, \\ 2q_1 u^{1/2} - 0.84 \frac{h}{\gamma} & \text{для } u \geq b. \end{cases} \quad (19)$$

Коэффициент 0.84 выбран из условия наилучшего согласия η/η_0 по (18) с точными значениями. Наибольшие отклонения, получающиеся при $\gamma \simeq 1$, не превышают 5% ($q \leq 5$).

4. Рассмотрим теперь кинетику возбуждения акцептора энергии. Квантовый выход возбужденных состояний акцептора A^* , образующихся как в результате безызлучательного, так и фотонного переноса энергии от донора, равен

$$\varphi_A = 1 - \frac{\eta}{\tau_0} + W_A \tau, \quad (20)$$

где W_A — вероятность поглощения акцептором фотона, испущенного донором.

Зависимость интенсивности свечения акцептора от времени $\rho_A(t)$ ищем в предположении, что его возбужденное состояние распадается по закону $\exp(-\lambda_A t)$. Тогда при импульсном (мгновенном) возбуждении донора имеем

$$\frac{d\rho_A}{dt} + \lambda_A \rho_A = \left(\frac{W_A \eta_0}{\tau_0} + \frac{dH}{dt} \right) \rho_D$$

с начальным условием $\rho_A(0) = 0$. Решение имеет вид

$$\rho_A(t) = \left\{ 1 - [\lambda_A - \lambda_D (1 - \eta_0 W_A)] \int_0^t \rho_D(t') e^{\lambda_A t'} dt' \right\} e^{-\lambda_A t} - \rho_D(t), \quad (21)$$

где $\lambda_D = \tau_0^{-1}$. В предельных случаях получаем

$$\rho_A = \frac{h + \eta_0 W_A}{1 + h - \lambda_A \tau_0} \{ \exp(-\lambda_A t) - \exp(-\lambda_D t (1 + h)) \} \quad (\text{для } \gamma < 1), \quad (22)$$

$$\rho_A(t) = \frac{\eta_0 W_A}{1 - \lambda_A \tau_0} \{ \exp(-\lambda_A t) - \exp(-\lambda_D t - 2qs \sqrt{\lambda_D t}) \} +$$

$$+ \left(1 - \frac{\eta_0 W_A}{1 - \lambda_A \tau_0} \right) \pi^{1/2} q_2 \exp(q_2^2) \{ \Phi(q_2 + \sqrt{t(\lambda_D - \lambda_A)}) - \Phi(q_2) \} \exp(-\lambda_A t) \quad (23)$$

(для $\gamma \geq 100$),

где

$$q_2 = \frac{sq}{(1 - \lambda_A \tau_0)^{1/2}}.$$

Для промежуточных значений γ интеграл в (21) можно вычислить, воспользовавшись приближенными выражениями для $H(u)$.

Литература

- [1] М. Д. Галанин. ЖЭТФ, 28, 485, 1955.
- [2] М. Э. Максимов, И. М. Розман. Опт. и спектр., 12, 606, 1962.
- [3] D. L. Dexter. J. Chem. Phys., 21, 836, 1953.
- [4] Б. Я. Свешников, В. И. Широков. Опт. и спектр., 12, 576, 1962.
- [5] А. М. Самсон. Опт. и спектр., 13, 511, 1962.
- [6] Th. Förster. Ann. Phys., 2, 55, 1948.
- [7] Th. Förster. Zs. Naturforsch., 4a, 321, 1949.

Поступило в Редакцию 27 марта 1973 г.