

Исследование многостадийной кинетики флуоресценции металлопорфирина методами компьютерного моделирования

И.В. Станишевский, С.М. Арабей

Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

E-mail: ivanstanisheuski@mail.ru

Изучение процессов динамики активации-деактивации молекул в системе синглетных и/или триплетных электронных уровней и путей релаксации энергии фотовозбуждения (ФВ) в люминесцирующих органических комплексах, является основой всех фотофизических и фотохимических исследований, направленных на поиск новых фундаментальных знаний в этой области и на утилитарность таких объектов, в частности, для задач квантовой электроники.

Нами детально изучалась кинетика фотолюминесценции ряда молекулярных комплексов с применением оригинального экспериментального метода с использованием современных приемов компьютерного моделирования [1, 2]. Особенность метода состояла в использовании лазерных диодов, генерирующих периодическую последовательность прямоугольных двухступенчатых импульсов ФВ, под действием которых населенность энергетических уровней исследуемых комплексов периодически изменялась. При этом, для исследованных объектов наблюдалась немонотонная многостадийная кинетика люминесценции достаточно специфического (сложного, информативного) профиля [1, 2]. При моделировании использовались аналитические и численные расчеты, включающие: 1) вычисление непрерывного распределения характеристических времен разных стадий кинетических кривых (CONTIN, FTIKREG [3, 4]), 2) симуляцию динамики внутри- и межкомплексных процессов для выбранных моделей на основе интегрирования полных и замкнутых систем балансных (кинетических) уравнений, 3) фитирование сложных немонотонных профилей кинетик симулированными кривыми с помощью модифицированных алгоритмов Нелдера-Мида [5, 6]. Вычисления выполнялись в пакете Scilab [7] с помощью оригинальных и встроенных программ и процедур. Сочетание обоих методов позволило надежно интерпретировать экспериментальные кинетики люминесценции, а также получить численные значения констант скоростей и параметров внутри- и межмолекулярных процессов для изученных систем [1, 2].

В докладе представлены результаты исследования вышеупомянутыми методами кинетики флуоресценции комплексов Zn-тетра(*трет*-бутилбензо)порфина ($Zn-(tBu)_4$ -ТБП), внедренного в поливинилбути-

ральную (ПВБ) полимерную матрицу в более широком временном диапазоне, чем в [1]. Особенностью кинетики флуоресценции $Zn-(tBu)_4$ -ТБП является её семистадийный, достаточно специфичный профиль (Рис. 1), ранее не описанный в литературе.

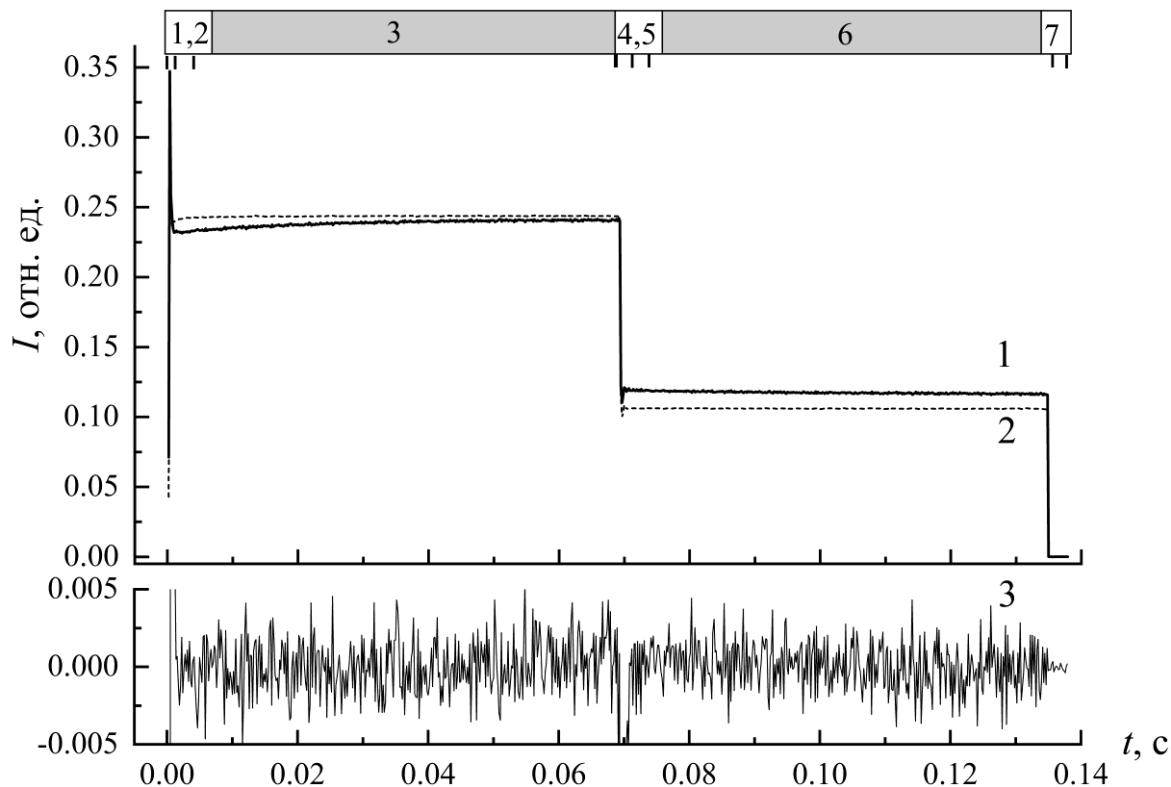


Рис. 1. 1) Кинетика флуоресценции $Zn-(tBu)_4$ -ТБП в ПВБ при 298 К ($\lambda_{возб} = 405$ нм, $\lambda_{рег} = 633$ нм); 2) Профиль двухступенчатого лазерного импульса ФВ; 3) Относительная разность экспериментальной и смоделированной кинетик.

Расчеты проводились в предположении, что реализуется система, по меньшей мере, двух молекулярных комплексов порфирина: с экстралигандом(-ами) (К1) и без экстра-лиганда (К2). Они способны превращаться друг в друга в основном S_0 - и триплетном T_1 -состояниях. Суммарная флуоресценция К1 и К2 спектрально перекрывается.

Для уменьшения числа варьируемых переменных значения констант суммарных скоростей флуоресценции f и интеркомбинационной конверсии k_{isc} для К1 и К2 принимались парно равными и фиксированными. При этом константы скоростей ФВ k_{exc} , суммарные константы скоростей фосфоресценции p , начальные (темновые) концентрации и излучательные компоненты констант скоростей флуоресценции варьировались независимо.

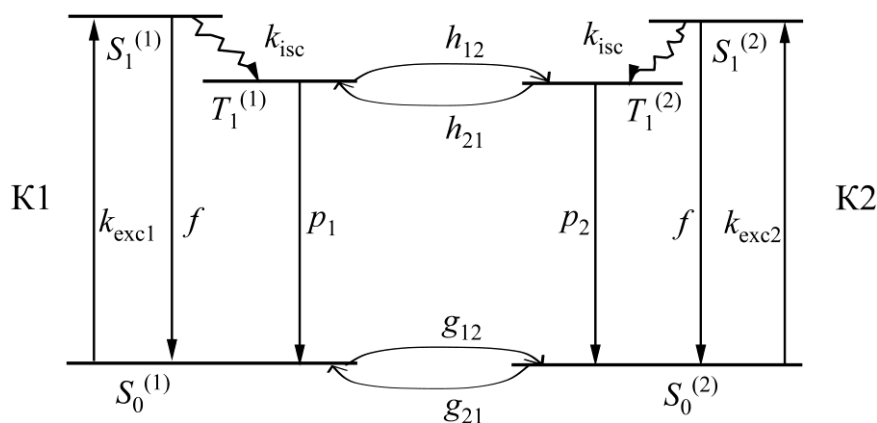


Рис.2. Схема энергетических уровней комплексов K1 и K2 $Zn-(tBu)_4$ -ТБП и переходы между ними.

Расчеты свидетельствуют о том, что процессы заселения и распада T_1 -состояний обуславливают «быструю» кинетику фейдинга и антифейдинга [1] (стадии 2 и 5 на Рис. 1). Процессы присоединения / отсоединения экстра-лигандов ответственны за «медленную» кинетику взаимопревращений (стадии 3 и 6) [2]. Возрастание интенсивности флуоресценции на стадии 3 и её уменьшение на стадии 6 связано с попарно разными значениями констант скоростей переходов h_{12} , h_{21} (≈ 90 , ≈ 75 s^{-1} , соответственно) и g_{12} , g_{21} (≈ 4 , ≈ 6 s^{-1}). Профиль кинетики также обусловлен разной концентрацией комплексов и тем, что K1 флуоресцирует слабее K2. В отсутствии ФВ преимущественно существуют K1. При включении ФВ и заселения T_1 -состояний (стадии 1 и 2) равновесие взаимопревращений смещается в сторону образования K2, вызывая возрастание суммарной интенсивности флуоресценции (стадия 3). При ослаблении ФВ (стадия 4) концентрация K1 возрастает, а K2 уменьшается, что приводит к уменьшению суммарной интенсивности флуоресценции (стадия 6). Константа $p_1 > p_2$, что свидетельствует о более эффективном тушении комплекса K1 в T_1 -состоянии.

1. Станишевский И.В., Соловьев К.Н., Арабей С.М., Чернявский В.А. // Журн. прикл. спектроск. 2013. Т. 80, № 3. С. 368–372.
2. Станишевский И.В., Арабей С.М., Павич Т.А. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126, № 2. С. 133–139.
3. Provencher S.W. // Comp. Phys. Commun. 1982. V. 27, No 3. P. 213–227.
4. Elster C., Honerkamp J., Weese J. // Rheologica Acta 1992. V. 31, No 2. P. 161–174.
5. Gao F., Han L. // Comput. Optim. Appl. 2012. V. 51, No 1. P. 259–277.
6. Kelley C.T. Iterative Methods for Optimization. Frontiers in Applied Mathematics. V. 18. SIAM, Philadelphia, 1999. 180 p.
7. Scilab. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab>.