Выбраныя навуковыя працы БДУ Мінск-2001

В. В. АПАНАСОВИЧ, Н. Н. ЯЦКОВ

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

введение

Феномен переноса энергии в сложных молекулярных системах является чрезвычайно важным объектом анализа при изучении различных физических и биологических процессов живой и неживой природы. Так, например, перенос энергии является доминирующим в природном и искусственном фотосинтезе, при проектировании и построении квантовых систем обработки цифровой информации, гидродинамике, локации и т. д. На базе знаний о механизме переноса энергии строятся различные приборы, такие, как генераторы оптического излучения, молекулярные фотоприборы, солнечные батареи [1, 2]. Уникальным примером необычайно высокой эффективности трансформации энергии является перенос энергии при фотосинтезе [3].

Одним из самых надежных и высокоточных методов исследования переноса энергии в сложных молекулярных системах является метод флуоресцентной спектроскопии [4]. Перспективное направление развития метода флуоресцентной спектроскопии связано с разработкой новых математических моделей и методик их использования, которые могли бы с большей степенью адекватности интерпретировать параметры и характеристики фотофизических процессов. В настоящее время широко распространены такие аналитические модели законов затухания флуоресценции сложных молекулярных систем, как модель Фёрстера, Декстера, различные диффузионные модели, традиционно популярны экспоненциальные модели [5]. Но, несмотря на то что аналитические модели часто позволяют получить высокое качество аппроксимаций, реальный физический смысл восстановленных параметров не всегда очевиден. В большинстве случаев аналитические модели затухания флуоресценции позволяют оценивать усредненные по молекулярному ансамблю характеристики и параметры исследуемых оптических процессов, что эффективно лишь для изотропных или высокоупорядоченных твердотельных систем. Если же системы не изотропные, а фрагментально упорядоченные, в которых возможен анизотропный перенос энергии в различных направлениях (как, например, в тонких органических пленках), то аналитические модели не могут адекватно описывать кинетические процессы.

В данной работе предлагается новый подход для нахождения оценок параметров кинетических кривых затуханий флуоресценции молекулярных систем, осно-

ванный на совместном использовании метода имитационного моделирования и процедур оптимизации.

Основу метода имитационного моделирования составляет метод Монте-Карло, который используется для моделирования фотофизических процессов. влияющих на кинетику затухания флуоресценции. Имитационное моделирование - весьма мощный инструмент исследования различных оптических и фотофизических процессов, характеризующихся высоким уровнем сложности и часто не имеющих аналитических форм описания законов изменения процессов. Первоначально компьютерное моделирование применялось в спектроскопии для проверки отдельных гипотез, а также для тестирования дорогостоящих этапов фотофизического эксперимента. В дальнейшем методы имитационного моделирования стали использоваться для более тщательного анализа процессов релаксации энергии электронного возбуждения, во многом из-за того, что данные методы позволяют непосредственно имитировать оптические процессы и, в частности, механизмы миграции, переноса и релаксации возбуждения в сложных молекулярных комплексах. В настоящее время в работах [6, 7] представлены имитационные модели наиболее известных механизмов переноса и миграции энергии возбуждения в различных средах.

В данной статье обсуждаются также результаты проведенных авторами работ по использованию метода имитационного моделирования для анализа кинетики затухания флуоресценции сложных самоорганизующихся порфириновых молекулярных систем в растворах и тонких пленках с учетом наличия процессов релаксации энергии электронного возбуждения. Изучение оптических свойств пленок порфириноподобных соединений получило широкое распространение в последнее десятилетие, во многом благодаря их потенциальному использованию в фотогальванических ячейках. Кроме того, интенсивно исследуются возможности формирования твердотельных солнечных элементов путем синтеза полупроводников с порфириновыми соединениями.

1. МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Анализ данных с использованием имитационного моделирования заключается в аппроксимации экспериментальных результатов теоретической функцией, получаемой с использованием имитационной модели. В этом случае имитационная модель представляет собой запрограммированный алгоритм функционирования физической системы, характеризующейся ограниченным набором параметров. Задача аппроксимации экспериментальных данных сводится к оценке неизвестных параметров имитационной модели с использованием алгоритмов оптимизации. Процедура оптимизации состоит в нахождении набора параметров, который соответствует оптимальной величине априорно выбранного критерия. В этом случае отпадает необходимость в поиске аналитического решения задачи восстановления параметров.

1.1. МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Оптимизационные алгоритмы основаны на итеративном процессе поиска. Поиск начинается с выбора начальных приближений и вычисления новых приближений по заданному алгоритму с последующим сравнением наборов параметров и значений критерия на текущей и предыдущей итерациях. Процедура поиска завершается при выполнении одного или одновременно нескольких условий сходимости. Известные алгоритмы оптимизации [8] различаются по способу генерации приближений параметров на каждой последующей итерации. Обычно оптимизационный алгоритм выбирается с учетом особенностей оптимизируемой функции (в нашем случае функции, представленной реализациями имитационной модели), наличия многих экстремумов (вследствие статистического характера оптимизируемого функционала критерия), оврагоподобности поверхности критерия χ^2 , количества оцениваемых параметров, ограничений, накладываемых на пространство параметров и т. д.

В работах [8, 9] представлены результаты сравнительного анализа группы поисковых (не градиентных) методов оптимизации, среди которых можно выделить следующие методы: Хука и Дживса, Пауэла, Розенброка, Нелдера и Мида. Суммируя результаты проведенного анализа, можно сделать вывод, что наиболее универсальным и точным поисковым алгоритмом является метод Нелдера и Мида.

Применение градиентных методов оптимизации обычно обеспечивает более высокую скорость сходимости к оптимуму по сравнению с поисковыми не градиентными методами. Однако их использование может вызывать проблемы вследствие того, что градиентные методы требуют вычисления частных производных от теоретической функции по оптимизируемым параметрам. В общем случае частная производная от теоретической функции по *i*-му параметру задается конечной разностью:

$$\frac{\partial F^{T}(t_{i},A)}{\partial a_{j}} \approx \frac{F^{T}(t_{i},\{a_{1},\dots,a_{j},\dots,a_{k}\}) - F^{T}(t_{i},\{a_{1},\dots,a_{j}+\Delta a_{j},\dots,a_{k}\})}{\Delta a_{j}}, \qquad (1)$$

где Δa_j есть инкремент (приращение) параметра a_j , i = 1,...,n, j = 1,...,k. Проблема вычисления производной для случая теоретической функции, полученной в результате имитационного моделирования, является особенно острой и может проявиться в значительных искажениях оценок параметров. Однако мы можем контролировать процесс имитации с помощью задания начальной константы генератора случайной величины, вследствие чего две реализации сгенерированной теоретической функции $F^{T}(t_{i} \{a_{l},...,a_{j},...a_{k}\})$ и $F^{T}(t_{i},\{a_{l},...,a_{j}+\Delta a_{j},...a_{k}\})$ могут быть сильно коррелированы и производная (1) может быть вычислена с относительно высокой точностью. Среди градиентных алгоритмов оптимизации достаточно широко используемым в флуоресцентной спектроскопии является метод Марквардта.

В настоящей работе применялись методы Нелдера и Мида (МНМ) и Марквардта (ММ) для тестирования и последующего анализа экспериментальной информации. Для реализации ММ и МНМ использовались алгоритмы, разработанные соответственно в [10, 11].

1.2. КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Критерий качества аппроксимации представляет собой меру отклонения экспериментальных данных и сгенерированной теоретической функции. При проведении численных экспериментов использовался критерий χ^2 для проверки качества оптимизации [12]

$$\chi^{2}(A) = \sum_{i=1}^{n} w(t_{i}) [F^{E}(t_{i}) - F^{T}(t_{i}, A)]^{2}, \qquad (2)$$

где n – число временных каналов многоканального анализатора; $w(t_i)$ – весовой фактор; $F^{E}(t_i)$ – компьютерная генерация экспериментального затухания флуоресценции, представленная числом зарегистрированных фотонов в *i*-м канале анализатора; $F^{T}(t_hA)$ – имитационная теоретическая функция, представленная числом сгенерированных фотонов в *i*-м канале анализатора, и $A = \{a_i, a_2, ..., a_k\}$ – вектор *k* параметров функции $F^{T}(t_hA)$. Принимая во внимание, что случайные величины, соответствующие числу фотонов в *i*-м канале, как для экспериментальной $F^{E}(t_i)$, так и для теоретической $F^{T}(t_hA)$ функций статистически независимы, весовой фактор $w(t_i)$ имеет вид

$$w(t_i) = \frac{1}{\operatorname{var}[F^E(t_i)] + \operatorname{var}[F^T(t_i, A)]}.$$
(3)

Если количество фотонов в канале велико, то в соответствии с законом больших чисел данное значение можно считать распределенным по нормальному закону, и тогда величина критерия является случайной величиной, распределенной по закону χ^2 , что позволяет использовать известные методы математической статистики для оценки качества аппроксимации, а также применять стандартные методы оптимизации для нахождения минимума данного критерия.

1.3. ФОРМАЛИЗОВАННОЕ ОПИСАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Теоретическое описание системы и динамики процессов переноса энергии предполагает задание возможных конфигураций молекулярной системы, а также формализацию физических процессов взаимодействия и релаксации энергии электронного возбуждения внутри рассматриваемой системы. Конфигурации молекулярной системы задаются пространственным распределением молекул (хромофор), входящих в систему, и угловым распределением их дипольных моментов поглощения и излучения. Формализация физических процессов, протекающих в молекулярной системе, включает в себя распределение числа возбужденных молекул в начальный момент времени, после облучения лазерным импульсом возбуждения, описание динамики миграции энергии электронного возбуждения в молекулярной системе и различных механизмов релаксации энергии электронного возбуждения. Вероятность того, что донор, возбужденный в начальный момент времени 0, все еще находится в возбужденном состоянии в момент времени t представлена выражением

$$p(t) = f(t)e^{-t/\tau},\tag{4}$$

где τ – среднее время жизни возбужденного донора; *f(l)* – функция, вид которой зависит от природы взаимодействия, характеристик диффузионного движения, а также других системных и физических параметров взаимодействующих молекул.

1.4. ФОРМАЛЬНО-ЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Блок-схема формально-логического алгоритма имитационного моделирования процессов переноса энергии представлена на рис. 1. На блок-схеме символами и латинскими буквами обозначено следующее: Ј – количество циклов моделирования (число фотонов возбуждения); Z – число молекул моделируемоей системы, ограниченной в М-мерном пространстве; Л – вектор фотофизических параметров молекул системы; $\Omega_i(t)$, $\Theta_i(t)$ (i = 1, ..., Z) – векторы пространственных координат положений и угловых координат ориентаций дипольных моментов Z молекул системы в момент t после возбуждения молекулы; j – номер возбужденной молекулы (донор); t_{dxwop} – время жизни электронного возбуждения на доноре, генерируемое с учетом выражения (4); $t^{i}_{nepenoc}$ (i = 1, ..., j-1, j+1, ..., Z) – времена переносов энергии от донора к i-му акцептору, вычисляются в соответствии с формулами, представленными в [6]; s номер молекулы-акцентора. Число молекул Z, а также пространственные $\Omega_i(t)$ и угловые $\Theta_i(t)$ (где i = 1, ..., Z) координаты в начальный момент времени t = 0 генерируются с учетом концентрации молекул, а также индивидуальных свойств моделируемой системы. Вероятность возбуждения одной молекулы пропорциональна $\cos^2 \lambda$, где λ – угол между дипольным моментом молекулы и вектором поляризации фотона возбуждения.

Процессы переноса энергии имитируются на некотором конечном промежутке времени $[t_0, t^*]$. Временные интервалы t между моментом возбуждения и моментом испускания фотона гистограммируются. Полученная гистограмма является реализацией теоретической функции, которая используется для аппроксимации экспериментальных кривых затухания флуоресценции.

Приведенный на рис. 1 алгоритм справедлив лишь для случая, когда аппаратная функция флуориметра может быть аппроксимирована б-функцией. В противном случае для имитации аппаратной функции можно использовать алгоритм, изложенный в статье [13].

1.5. МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В предлагаемой работе методы имитационного моделирования применялись для анализа процессов релаксации и миграции энергии электронного излучения [4, 12]. Данные имитационного эксперимента генерировались в соответствии с методом счета единичных фотонов регистрации кинетики затухания интенсивности флуоресценции [12]. Для моделирования процессов релаксации и миграции энергии электронного возбуждения использовалась модель диполь-дипольного резо-



Рис. 1. Блок-схема формально-логического алгоритма имитационного моделирования процессов переноса энергии

нансного переноса энергии по Фёрстеру. В предположении, что условия применимости теории Фёрстера выполнены, функция f(t) в выражении (4) имеет вид [5]:

$$f(t) \sim \exp(-q(t/\tau_{\rm d})^{1/2}),$$
 (5)

где q — параметр, связанный с концентрацией акцепторов C_A и характеристическим расстоянием R_0 , на котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанного испускания донора; τ_d — среднее время жизни донора в нижнем возбужденном синглетном состоянии S_I^* . Аналитическое представление для кинетики затухания интенсивности флуоресценции доноров хорошо известно как затухание по закону растянутой экспоненты [5]

$$I(t) = I_0 \exp\{-t/\tau_d - q(t/\tau_d)^{1/2}\},$$
(6)

где I_0 – интенсивность испускания в момент времени t = 0.

Таким образом, на входе детектирующего устройства регистрируется испускание флуоресценции доноров, характеризуемое двумя параметрами *q* и *t*_d.

1.6. ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные генерировались в соответствии с моделью, представленной в подразделе 1.5, и с учетом особенностей метода однофотонного счета регистрации кинетики затухания интенсивности флуоресценции. Ниже представлены особенности тестирования МНМ и ММ с использованием имитационных моделей.

Временные величины и параметры заданы в относительных единицах. Число временных каналов анализатора равно 256 (ширина канала – 0,125). В каждом эксперименте оценка производилась по G (G = 30) реализациям кривой затухания флуоресценции. На каждой из G реализаций случайным образом разыгрывались начальные константы генераторов случайных величин, используемые для моделирования теоретической функции и проводилась оценка параметров. Результаты накапливались для построения оценки среднего значения *i*-го параметра

$$M\{a_{i}\} = \sum_{m=0}^{G} m_{a_{i}} /G$$
(7)

и его дисперсии

$$\sigma^{2}\{a_{i}\} = \sum_{m=0}^{G} (m_{a_{i}})^{2} / G - M\{a_{i}\}^{2}, \qquad (8)$$

где *m_a* представляет собой оценку *i*-го параметра, полученную на *m*-й реализации.

Завершение процедуры поиска происходит при попадании текущей величины критерия в заданную критическую область, которая может быть вычислена, если величина критерия χ^2 в области глобального минимума априори задана и доверительный интервал вычисляется при помощи *F*-статистики. В наших численных экспериментах критическая доверительная область вычислялась на 99 % уровне.

Были исследованы зависимости параметра стабильности сходимости (K) описанных методов, числа вычислений (L) теоретической функции и среднего времени (T) сходимости алгоритмов от уровня статистического шума и размера (S) области генерации начальных приближений параметров. Величина S характеризует удаленность начальной точки поиска от положения глобального минимума в пространстве параметров и выражается в процентах (%) к площади области глобального минимума в пространстве параметров. Стабильность алгоритма K определена как отношение числа успешных попаданий в глобальный минимум N_{ycnex} к общему числу запусков процедур поиска N:

$$K = N_{vcnex}/N,\tag{9}$$

где успешная сходимость определена как достижение методом 99 % критической области за менее чем 1000 итераций. Среднее время сходимости представлено в миллисекундах IBM-совместимого персонального компьютера с процессором Intel PII 233MHz.

Уровень статистического шума задавался общим числом имитированных фотонов в гистограмме и предполагался одинаковым как для экспериментальной кривой,



Рис. 2. Зависимости нараметра стабильности сходимости К, числа вычислений теоретической функции L и среднего времени сходимости T от размера S -области генерации начальных приближений параметров. Реализации статистического шума заданы общим числом стенерированных фотонов для a): 10⁴ (**m**) и 10⁵ (**0**), a): 10³ (**m**) и 5·10⁵ (**0**)

так и для сгенерированной теоретической кривой затухания. Генерация начальных приближений параметров проводилась случайным образом из 10 %, 30 %, 50 %, 100 %, 150 %, 200 %, 300 %, 400%, 500 % и 600 % областей *S*.

Результаты и численные характеристики аппроксимаций кривых затуханий (сгенерированных в соответствии с *моделью* подраздела 1.5) с использованием аналитической функции (6) представлены на рис. 2, *а*. Результаты, приведенные на рис. 2, *а*, демонстрируют лучшую эффективность поиска для ММ. Следует отметить также, что ММ по сравнению с МНМ требует меньше как времени на процесс поиска, так и числа вычислений теоретической функции. Однако, когда начальные приближения выбраны относительно далеко от положения минимума (случай генерации начальных приближений из 500 % области *S* и выше), сходимость ММ не стабильна. С увеличением числа сгенерированных фотонов (10⁵) затраты на вычисление теоретической функции возрастают и время сходимости методов увеличивается.

На рис. 3, *a*, *b* представлены изолинии поверхности критерия χ², из чего следует, что сужение (овраги изолиний вытягиваются вдоль оси, расположенной под некоторым утлом к осям координат параметров) 99 % критической области вокруг глобального минимума для 10⁵ фотонов приводит к дополнительным итерациям в процессе поиска глобального минимума.

Результаты аппроксимаций кинетических кривых затухания флуоресценции (реализованных в соответствии с *моделью* подраздела 1.5) с использованием имитаци-



Рид. 3. Изо-поверхности функции критерия χ². Римскими цифрами I и II обозначены 99 % и 75 % доверительные области соответственно. Реализации статистического шума заданы общим числом сгенерированных фотонов для а : 10⁴, δ : 10⁵, в : 2·10⁵ и г : 6·10⁵. Параметры q = 1 и τ_d = 4 соответствуют положению минимумов критерия χ²

4

онного моделирования представлены на рис. 2, б. Вследствие недостаточности статистики для построения достоверных оценок на рис. 2, б представлены зависимости параметров вычислений теоретической функции и времен сходимости методов лишь для случая K > 0.5. Основной недостаток MM связан с невысокой стабильностью сходимости из удаленных точек начальных приближений в пространстве параметров. Эта неустойчивость обусловлена неточностью вычисления производной, особенно если обе функции $F^{T}(t_{b}\{a_{1},...,a_{j},...,a_{k}\})$ и $F^{T}(t_{b}\{a_{1},...,a_{j}+\varDelta a_{j},...,a_{k}\})$ заданы реализациями имитационных моделей. Если начальные приближения для ММ выбраны достаточно близко к глобальному минимуму, то эффективность сходимости заметно увеличивается. Как следует из форм изолиний поверхности критерия χ^2 на рис. 3, в, г, уменьшение числа имитированных фотонов приводит к замедлению и снижению стабильности сходимости МНМ и ММ, что, как и в предыдущем случае, объясняется изменением формы изолиний поверхности χ^2 . Из рис. 3, в, г, отчетливо видно, что наклон изолиний поверхности χ^2 для $5\cdot 10^5$ фотонов намного круче, чем для 105 фотонов, что приводит к более быстрой сходимости. 74. Зак. 2458.

Сравнение изолиний поверхностей χ² для теоретической функции, представленной аналитической и имитационной моделями, позволяет заметить, что в последнем случае форма изолиний расширена, менее вытянута, а оси оврагов направлены практически параллельно осям параметров, что ускоряет сходимость методов. Увеличение количества фотонов в имитируемой теоретической кривой также существенно улучшает характеристики сходимости и надежность методов.

2. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотренный метод имитационного моделирования использовался для анализа процессов релаксации и миграции энергии электронного излучения в двух молекулярных системах на основе порфириновых молекул, являющихся типичными образцами светособирающих антенн, элементов солнечных батарей. Следует отметить, что традиционный анализ рассматриваемых молекулярных систем едва ли может быть использован.

2.1. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПОРФИРИНОВЫХ ДОМЕНОВ

Моделирование процессов переноса энергии в тонких пленках на основе самоорганизующихся доменов тетра-октилфенилпорфирина цинка (ZnTOPP) и случайным образом распределенными молекулами-ловушками, тетраоктилфенилпорфирина меди (CuTOPP) основано на модели двух размерного домена (рис. 4) [14].

Размер домена выбран 1000×200 с точки зрения временных затрат на моделирование и анализ. Параметры k_{ET}^{x} , k_{ET}^{y} представляют константы переноса энергии в направлении координатных осей x и y, τ – время жизни возбужденного синглетного состояния изолированного мономера ZnTOPP. Параметры N_{CuTOPP} и N_{imp} представляют относительную концентрацию CuTOPP и примесных молекулловушек. Перенос энергии предполагается внутри доменным, и синглетсинглетная аннигиляция допускается пренебрежительно малой для данных экспе-



Даторр Ситорр/ Ловушка

Рис. 4. Двухразмерная модель домена ZnTOPP молекул. Стрелками обозначены направления переноса энергии риментальных условий. Таким образом, имитационная модель характеризуется пятью параметрами: k^{x}_{ET} , k^{y}_{ET} , τ , N_{CuTOPP} и N_{imp} . Перенос энергии в данной системе исследуется по средствам анализа кривых затухания флуоресценции ZnTOPP. Молекулы CuTOPP являются тушителями флуоресценции ZnTOPP.

Результаты анализа процессов переноса энергии в тонких пленках приведены в таблице.

Приведенные результаты имитационного анализа кривых затухания флуоресценции пленок порфиринов подтвердили выводы и заключения, сделанные в ходе

изучения оптических спектров поглощения и испускания данных образцов [14]. Следует добавить, что константы скоростей переноса энергии, найденные с помощью метода имитационного моделирования, хорошо согласуются с дипольдипольным механизмом переноса энергии по Фёрстеру.

Системы	τа (нс)	$N_{ m Imp}$ "	$N_{ m CuTOPP}$	<i>k</i> × _{ET} (пс⁻1)/	k ^y ET/k ^A ET
		(×10 ⁻²)	(×10 ⁻²)	k ^N ет (нс ⁻¹)	(нс-1)
1	1,80	0,6	0,0	1,1	71
	[1,76;1,84] ⁶	[0,5;0,7]	[0,0;0,0]	[0,9;1,3]	[63;79]
			1,0	1,0	83
			[0,9;1,1]	[0,8;1,2]	[71;95]
			2,0	0,9	77
			[1,9;2,1]	[0,8;1,0]	[67;87]
			3,0	0,9	83
			[2,9;3,1]	[0,8;1,0]	[67;99]
2	1,50	-	-	38	5
	[1,45;1,55]			[33;43]	[0;6]

Параметры, полученные в результате анализа переноса энергии
в тонких пленках (1) и в [ZnMPyTrPP] ₄ (2)
с использованием метола Монте-Карло

Примечание. ^а время жизни и относительная концентрация примесей определены на основании глобального анализа; ⁶ 95 % доверительный интервал.

2.2. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В [ZNMPYTRPP]4

В работе [15] обнаружено явление тетрамеризации порфиринов при понижении температуры раствора исследуемого образца. В результате охлаждения раствора образца система находится в термодинамическом равновесии свободных мономеров Zn-5-(4-пиридил)-10,15,20-трифенилпорфирина (ZnMPyTrPP) и лигандированных ZnMPyTrPP в тетрамеры ([ZnMPyTrPP]₄).

Модель затухания флуоресценции, основанная на переносе энергии в симметричном [ZnMPyTrPP]4, показана на рис. 5. Параметры k^{N}_{ET} , k^{A}_{ET} представляют константы переноса энергии между соседними и диагональными молекулами тетрамера соответственно, τ – время жизни возбужденного синглетного состояния изолированного мономера ZnMPyTrPP. Таким образом, имитационная модель характеризуется тремя параметрами: k^{N}_{ET} , k^{A}_{ET} и τ . Перенос энергии в данной системе исследуется по средствам анализа кривых затухания анизотропии флуоресценции [ZnMPyTrPP]4, т. к. отсутствует тушение флуоресценции [ZnMPyTrPP]4.

На рис. 6 показан образец подгона экспериментальной кривой затухания анизотропии флуоресценции [ZnMPyTrPP]₄ с оцененными параметрами $k^{N}_{ET} = 38$ нс⁻¹, $k^{A}_{ET} = 5$ нс⁻¹ и $\tau = 1,50$ нс (таблица). Найденные константы скоростей переноса энергии в [ZnMPyTrPP]₄ хорошо согласуются с величинами (31 ± 2) нс⁻¹ и ($5,3 \pm 0,3$) нс⁻¹, вычисленными с помощью теории Фёрстера и точечного дипольдипольного приближения.





Рис. 5. Схематическая диаграмма путей переноса энергии в [ZnMPyTrPP]4 (время жизни и относительная концентрация примесей определены на основании глобального анализа)

Рис. 6. Результат приближения смоделированной
 (•) к экспериментальной (—) кривой затухания анизотропии флуоресценции [ZnMPyTrPP]₄ (χ² = 1.01). λ_{возб} = 565 нм; λ_{рег} = 616 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе обсуждается новый подход для анализа процессов переноса энергии в сложных молекулярных системах, основанный на совместном использовании метода имитационного моделирования и процедур оптимизации. Сущность метода заключается в аппроксимации экспериментальных данных теоретической функцией, представленной реализациями имитационной модели. Тестирование двух методов оптимизации (МНМ и ММ) выполнено на модели миграции и переноса энергии оптического возбуждения. Анализ результатов свидетельствует о том, что оба метода чувствительны к выбору начальных приближений параметров. Если начальные приближения выбраны достаточно близко к области глобального минимума, ММ работает эффективнее, чем МНМ. МНМ стабильнее по отношению к выбору удаленных начальных приближений, но скорость сходимости метода не высока. Применение разработанного метода позволило исследовать свойства переноса и релаксации энергии в ряде искусственных светособирающих антенн, элементов солнечных батарей, сконструированных на основе тонких пленок самоорганизующихся порфириновых олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Quillec M. ed. Materials for Optoelectronics. B., 1996.

2. Donati S. Photodetectors, Devices, Circuits and Applications. N.J., 2000.

3. Березин Б. Д., Ениколопян Н. С. Металлопорфирины. М., 1988.

4. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. N.Y., 1983.